

Mitteilungen.

71. Richard Anschütz: Über Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzol-Theorie.

(Eingegangen am 17. Januar 1912.)

Bei Studien über den Einfluß Kekulé's auf die Entwicklung unserer graphischen chemischen Formeln und Atommodelle fiel mir eine Anmerkung auf in Kekulé's berühmter Abhandlung: »Sur la constitution des substances aromatiques«, die Wurtz der Société chimique de Paris am 27. Januar 1865 vorlegte. In dieser Anmerkung weist er auf die Tafel graphischer Formeln am Ende seiner Abhandlung hin und sagt dann¹⁾:

»Je conserve la forme que j'avais adoptée en 1859 en exprimant pour la première fois mes vues sur la constitution atomique des molécules. Cette forme est d'ailleurs presque identique avec celle dont M. Wurtz s'est servi dans ses belles leçons de philosophie chimique. Elle me paraît préférable aux modifications proposées par M. M. Loschmidt et Crum-Brown.«

Ohne Schwierigkeit fand ich die graphischen Formeln von Wurtz²⁾ und Crum Brown³⁾. Dagegen wollte es mir zunächst nicht gelingen, etwas über Loschmidts graphische Formeln zu erfahren.

In Liebigs Jahresbericht 1861 ermittelte ich folgende, unzweifelhaft von Hermann Kopp verfaßte Stelle⁴⁾, die mir zum wenigsten Auskunft gab, wo oder besser gesagt, was ich zu suchen hatte:

»J. Loschmidt⁵⁾ hat Constitutions-Formeln der organischen Verbindungen — zur Verdeutlichung, wie die die Verbindung zusammensetzenden elementaren Atome als in Einer Ebene geordnet zu denken seien — in graphischer Darstellung gegeben, und die Gründe, welche ihm für Seine Anschauungsweise sprechen, erörtert.«

Es handelte sich also offenbar um eine in Wien 1861 erschienene Broschüre von Joseph Loschmidt, dem am 8. Juli 1895 in Wien

¹⁾ Bl. [2] 3, 100.

²⁾ »Leçons de philosophie chimique« par Adolphe Wurtz, Paris 1864, S. 133 u. a. m.

³⁾ »On the Theory of Isomeric Compounds« by Dr. A. Crum-Brown. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, Vol. XXIII. Part. III, 1864, S. 707—719.

⁴⁾ Liebigs Jahresbericht für 1861, S. 335.

⁵⁾ Chemische Studien; Wien 1861.

verstorbenen verdienstvollen Physiker. Diese Vermutung wurde durch Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften bestätigt. Unter den Band III S. 835 aufgeführten Schriften von Joseph Loschmidt steht an erster Stelle: »Chemische Studien, 54 p., 8°. Wien, 1861«.

Kekulé's Bibliothek enthielt die Broschüre nicht, ebensowenig konnte ich sie in einer Universitätsbibliothek auftreiben. Ich hatte schon die Hoffnung aufgegeben, als mir das Wiener Antiquariat Franz Deuticke ein Exemplar der seltenen Schrift verschaffte.

Ich sah dem Inhalt des Büchleins, offen gestanden, ohne besondere Erwartungen entgegen. Es enthält zwei Aufsätze von sehr verschiedenem Umfange, die zwei vollständig verschiedene Gegenstände behandeln:

»A. Constitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung«. S. 1—47.

»B. Das Mariottesche Gesetz«. S. 48—53.

Je mehr ich mich jedoch in die erste Abhandlung vertiefte, um so mehr wuchs mein Interesse und meine Bewunderung. Denn in ihrem letzten Drittel sprach Loschmidt vier Jahre vor Kekulé's Ansichten über die Konstitution der aromatischen Substanzen aus, die in einer verbreiteten chemischen Zeitschrift veröffentlicht, sicher allgemeines Aufsehen erregt und zur Entwicklung der aromatischen Chemie wesentlich beigetragen hätten. Allein auch davon ganz abgesehen, leitete Loschmidt seine graphischen Formeln auf Grund von Vorstellungen über den Bau der Moleküle ab, die mir auch heute noch alle Beachtung zu verdienen scheinen. Stammen sie doch von dem Gelehrten, dem wir die erste Berechnung der Größe der Gasmoleküle verdanken. Von seines Freundes J. Loschmidt physikalischen Arbeiten aber sagt Boltzmann¹⁾, der die »Chemischen Studien« nicht gekannt zu haben scheint, »sie bilden eine mächtige Ecksäule, weithin sichtbar, solange es eine Naturwissenschaft geben wird.« Wie ich zeigen werde, verdienen Loschmidt's »Chemische Studien« ebenfalls der Vergessenheit auf immer entrissen zu werden.

Loschmidt veranschaulicht seine Konstitutionsbetrachtungen durch

368! graphische Formeln,

die sich über das ganze Gebiet der organischen Chemie erstrecken, auf sieben je 60 cm langen und 23 cm hohen Tafeln;

121! sind Formeln aromatischer Substanzen.

¹⁾ »Populäre Schriften« von Dr. Ludwig Boltzmann, Leipzig 1905. »Zur Erinnerung an Josef Loschmidt«, S. 228—252.

Von dem reichen Inhalt der Schrift gibt die Einteilung des Stoffes einen ungefähren Begriff: Das erste Kapitel ist ohne Überschrift, ich nenne es »Einleitung« und lasse dann die Überschriften der Kapitel mit dem Seitenumfang folgen:

Einleitung	S. 1— 5	»Cyansäure«	S. 28
»Pollenz«	» 5— 8	»Stickstoffoxyde«	» 28—29
»Isomerie«	» 8—11	»Kern C_6^{VI} Phenyl-Reihe«	» 30—31
»Kern C_2^{III} Vinyl-Reihe«	» 11—13	»Kern C_7^{VIII} Benzyl-Reihe«	» 31—33
»Kern C_3^{VIII} Propyl-Reihe«	» 13	»Abkömmlinge des Bitter-	
»Kern C_3^{VI} Propylen- und		mandelöles«	» 33—34
Allyl-Reihe«	» 13—15	»Anilin«	» 34—36
»Zucker«	» 15—17	»Phenylharnstoffe«	» 36—38
»Mehrbasische Säuren«	» 17—18	»Indigo«	» 39—40
»Stickstoff. Ammoniak«	» 19—21	»Harnsäure«	» 40—43
»Amidverbindungen«	» 21—24	»Schwefel«	» 43—45
»Imidverbindungen«	» 24—25	»Unterschweifelsäure«	» 45—47
»Nitryle«	» 25—26	»Derivate der Sulfophenyl-	
»Cyan«	» 26—27	säure«	» 47

Der ganze Aufbau von Loschmidts Schrift ist, wie man sieht, scharf gegliedert. Er schmiedet sich für eine Reihe von Begriffen eigenartige Ausdrücke zurecht, deren in den ersten Abschnitten gegebene Ableitung man kennen muß, um die späteren Abschnitte zu verstehen. Bei der Lektüre von Loschmidts »Chemische Studien« muß man sich stets vor Augen halten, daß Loschmidt außer den bis 1860 erschienenen Abhandlungen Kekulés auch die drei ersten Lieferungen von Kekulés Lehrbuch der organischen Chemie zur Verfügung standen, Schriften, die er sicher gekannt hat, wenn er sie auch nicht besonders erwähnt, und auf denen er augenscheinlich aufbaut. Allein schon bei den Betrachtungen über kohlenstoffreichere bzw. wasserstoffärmere Verbindungen geht Loschmidt seinen eigenen Weg, und durchaus eigenartig ist die von ihm erwogene Möglichkeit einer ringförmigen Bindung der drei Kohlenstoffatome des Allylkernes, eine Ansicht, die er dann bei seinen Betrachtungen über den Bau des Benzolkernes verwertet.

Im Nachfolgenden stelle ich mit Loschmidts eigenen Worten das zusammen, was mir zum Verständnis seiner Formulierung der aromatischen Substanzen notwendig erscheint. Jedem Zitat füge ich die Seitenzahl hinzu. Die in den Text von mir eingeschalteten graphischen Formeln sind Loschmidts Tafeln entnommen, in fast denselben Maßen gezeichnet und mit denselben Nummern wie dort versehen.

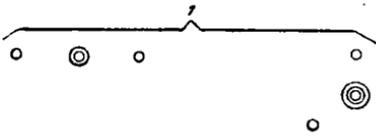
»Constitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung«¹⁾.

»Die Chemie hat nach Liebig's Vorgange die Annahme acceptirt, daß das Volumen des Materiellen, selbst in einem festen oder flüssigen Körper, verschwindend klein sei gegen die leeren Zwischenräume, welche die kleinsten Teile der Materie von einander trennen, und daß daher dieselben — die Atome — nur *per distans* durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte auf einander wirken.«

»Halten wir diese Supposition fest, und bedenken wir, daß das Atom eines einfachen Körpers nach allen Seiten gleiche Kräfte besitzt, so werden wir uns dasselbe als den Mittelpunkt einer Kugel vorstellen, deren Volumen, mit Ausnahme eines verschwindend kleinen Teiles im Centrum, bloß die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstoßungskräfte des Atoms bezeichnet.«

»Ist nun auch streng genommen, die Actionssphäre eines Atoms von unbegrenzter Ausdehnung, so gebietet doch die Erfahrung anzunehmen, daß die genannten Kräfte mit wachsender Entfernung in einem äußerst rapiden Verhältnisse abnehmen. Bei dieser Annahme ist es erlaubt, der Actionssphäre eines Atomes eine Begrenzung von mäßigem Durchmesser zu geben; man erhält so eigentlich die Sphäre der sensiblen Wirkung des umschriebenen Atoms.«

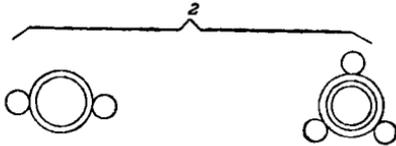
»Gerathen zwei Atome nahe aneinander, so werden sie sich im Allgemeinen zuerst anziehen, dann bei größerer Annäherung wieder abstoßen, und schließlich in einer bestimmten Distanz, wo sich eben die Anziehungs- und Abstoßungskräfte das Gleichgewicht halten, von einander verharren, oder vielmehr hier um die Gleichgewichtslage oscilliren. Denkt man sich dagegen das eine der beiden Atome statt mit dem zweiten mit einem dritten von anderer Substanz zusammen treffend, so wird zwar der Vorgang derselbe sein, aber der Abstand beider Atome in der Gleichgewichtslage im Allgemeinen ein von dem ersteren verschiedener sein müssen. Stellen wir uns nunmehr die Aufgabe den eben beschriebenen Hergang durch eine Zeichnung zu



veranschaulichen, so werden wir naturgemäß die Atome durch Punkte oder äußerst kleine Kreise bezeichnen, welche in jeder einzelnen Verbindung eine bestimmte Distanz und eine bestimmte Lage zu einander behaupten; z. B. $H_2\Theta$ und NH_3 Schema 1.« (S. 1.)

¹⁾ Die nachfolgenden Stellen aus Loschmidts Abhandlung sind genau in seiner Rechtschreibung und mit seiner Satzeinteilung wiedergegeben.

»Es stellte sich aber bei der Darstellung nach der im obigen Beispiele angewandten Methode der Uebelstand heraus, daß discrete Punkte den Zusammenhang der Atome eines Moleküls schlecht repräsentiren, und daß also gerade der Hauptzweck: unmittelbare Anschaulichkeit der Beziehungen, nicht im gehörigen Maße erreicht würde. Diese angestrebte Anschaulichkeit schien mir aber erreicht, als ich versuchte, jedes Atom mit einer Sphäre zu umhüllen, welche so zu sagen die Gleichgewichtssphäre desselben vorstellt, indem der Halbmesser dieser Sphäre die Distanz bezeichnet, in welcher sich das Atom, wenn es eine chemische Verbindung eingegangen, von der Gleichgewichtssphäre jedes anderen Atomes, mit welchem es durch seine Molekularkraft unmittelbar verknüpft ist, behauptet. Die Atome eines Moleküls erscheinen demnach in dessen Schema als Kreise, die sich berühren — in manchen Fällen, wovon später, auch schneiden — während die Verschiedenheit der Elemente durch verschiedene Größe der einfachen oder mehrfachen Contouren der Kreise bequem angedeutet wird. Der einfache Anblick des Schemas 2 für die oben anders dargestellten Verbindungen, Wasser und Ammoniak, genügt, um die hier gebrauchten Symbole für H, Θ und N kennen zu lernen.« (S. 2.)

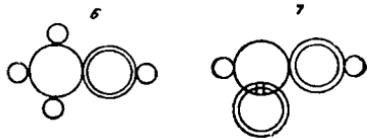


»Für das Kohlenstoffatom benutzen wir den einfachen Kreis vom Durchmesser des N-Kreises.« (S. 2.)

»Ein Atom Sauerstoff Θ bedarf zweier Atome Wasserstoff, um Wasser zu bilden, ein Atom Stickstoff N aber braucht deren drei zur Ammoniakbildung, und im Sumpfgas kommen gar auf ein Kohlenstoffatom C vier Wasserstoffatome. Dagegen enthält die Salzsäure nur ein Atom Wasserstoff auf ein Atom Chlor. Es hat also für den Wasserstoff Chlor die Capacität 1, Sauerstoff die Cap. 2, Stickstoff die Cap. 3 und Kohlenstoff die Cap. 4.« (S. 2.)

»Wir sagen also: der Wasserstoff ist ein einstelliges Atom, der Sauerstoff zweistellig, der Stickstoff dreistellig und der Kohlenstoff vierstellig und machen dies, wenn es nötig sein wird, durch Accente (oder römische Zahlen) bemerklich: H', Θ'' , N''', C'''' .« (S. 2.)

»Ein mehrstelliges Atom kann auf einem zweiten mehrstelligen Atome entweder nur eine Stelle besetzen — wie der Sauerstoff im Methylalkohol Sch. 6 — oder auch mehrere — wie der Sauerstoff in der Ameisensäure Sch. 7. Diesen letzteren Fall machen wir im Schema dadurch ersichtlich, daß die Peripherien der betreffenden Atome

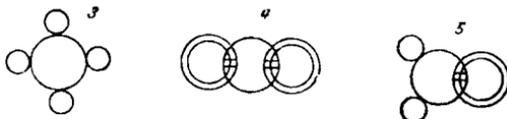


sich mehr, minder tief durchkreuzen, während die Zahl der an diesem Orte die beiden Atome verbindenden Querstriche die Anzahl der Stellen angibt, welche ein Atom auf dem anderen besetzt.* (S. 2.)

»Wir nennen alle unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatome einer organischen Substanz den **Kern** derselben.« (S. 3.)

»Die Gesamtheit der übrigen Elemente einer Verbindung aber, durch welche jene Stellen eines Kernes, die nicht durch gegenseitige Besetzung der Kernatome selbst besetzt sind, besetzt werden, heißen wir ihren **Aufsatz**, und die einzelnen Glieder eines Aufsatzes, die **Aufsatzelemente**.« (S. 3.)

»Nach diesen Andeutungen bedarf es für die folgenden Verbindungen des Kernes C''' hinsichtlich ihrer rationellen Formeln und ihrer graphischen Darstellung keiner weiteren Erörterung. Sumpfgas = CH_4 Sch. 3, Kohlensäure-Anhydrid — $\text{C}\Theta_2''$ Sch. 4, Methyl-Aldehyd — bisher nur im Phosgen, mit Vertretung von H_2 durch Cl_2 , bekannt — $\text{CH}_2\Theta''$, Sch. 5, usw. (S. 3.)



»Wenn zwei Moleküle mit dem Kern C''' , z. B. zwei Moleküle Sumpfgas, sich zu einem Moleküle mit dem Kerne C_2 vereinigen sollen, so muß auf jedem der beiden C eine Stelle frei werden. Die Vereinigung erfolgt daher immer unter Elimination zweier Aufsatzelemente.«

»Wir werden diese Art der Vereinigung zweier Moleküle zu einem einzigen **Verschmelzung** nennen. Sie ist dadurch charakterisirt, daß dabei die Bildung eines neuen Kernes mit erhöhter Kohlenstoffatomzahl stattfindet. —«

»Die Vereinigung zweier Moleküle kann aber nicht bloß an C sondern an jedem mehrstelligen Atome stattfinden, wenn eine Stelle an ihm freigemacht wird.«

»Wir bezeichnen diese Art der Verknüpfung zweier Moleküle mittelst eines mehrstelligen Atomes des Aufsatzes mit dem Ausdrucke **Paarung**.«

»Zur Abkürzung werden wir in der Folge die Verschmelzung zweier Moleküle durch den eingeschobenen Vokal o anzeigen, während er bei der Paarung wegfällt.« (S. 4.)

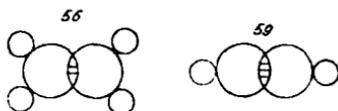
»Pollenz«.

»Die Zahl der Stellen, welche ein Atom oder ein Complex von Atomen frei hat, heiße dessen **Pollenz**. C hat demnach die Pollenz 4 und CH_3 die Pollenz 1. Wir bezeichnen dieses mit $\text{P.C} = 4$ und $\text{P.CH}_3 = 1$.« (S. 5.)

»Kern C_2^{III} . Vinyl-Reihe.«

»Das Elayl hat die Zusammensetzung C_2H_4 . Die Pollenz des Aufsatzes ist jedenfalls = 4, daher muß auch $P.C_2 = 4$ sein. Es sind also in diesem Kerne C_2 von den acht Stellen des Kohlenstoffes vier durch Kohlenstoff selbst besetzt, daher das Schema 56 des Elayls oder Vinylwasserstoffes.« (S. 11.)

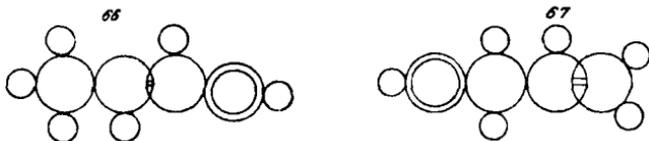
»Die Neigung, sich zu vollstelligeren Kernen zu entwickeln, scheint den unvollstelligeren Kernen sehr allgemein eigen zu sein. So wird das Acetylen Berthelots = $C_2''H_2$ Schema 59 schon durch Wasserstoff in *statu nascenti* in Elayl übergeführt, und ganz ähnlich, nach Kekulé, Fumarsäure und Maleinsäure in Bernsteinsäure.« (S. 12.)



»Kern C_3^{VI} . Propylen- und Allyl-Reihe.«

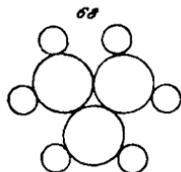
»Es gibt einen mit dem Propylenoxyd isomeren Körper, den Allylalkohol C_3H_6O , welcher nicht nur den Charakter eines Alkohols besitzt, sondern sogar seinen Aldehyd, seine einbasische Säure usw. hat, lauter Verbindungen, in denen man nicht wohl einen anderen Kern als C_3^{VI} annehmen kann. Der einzige Ausweg scheint also der: eine Isomerie im engeren Sinne anzunehmen, und also entweder Hd¹⁾ auf dem Kerne (in²⁾) zweierlei Stellungen anzunehmen, oder dem Kerne C_3^{VI} selbst zwei verschiedene Gestalten zu geben.« (S. 14.)

»Im ersteren Falle könnte man die Körper schematisiren, das Propylenoxyd nach Sch. 66, und den Allylalkohol nach Sch. 67.« (S. 14.)



»Der zweite Ausweg, der einer anderen Gestaltung des Kernes ist in Sch. 68 für C_3H_6 angedeutet.«

»Diese Verkettung der Kohlenstoffatome, hat im Hinblick auf das gleiche Verhalten anderer mehrstelliger Atome, an sich nichts Unwahrscheinliches; sie drängt sich sogar, wie wir weiter unten beim Phenyl sehen werden, in manchen Fällen als die acceptabelste Supposition auf.«



¹⁾ Hd = OH von Loschmidt eingeführte Bezeichnung für Hydroxyl.

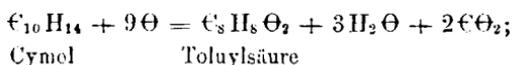
²⁾ »in« ausgelassen.

Ehe ich zu Loschmidts »Phenyl-Reihe« übergehe, möchte ich darauf hinweisen, wie schwer es für uns ist, uns den Zustand zu vergegenwärtigen, in dem sich die Chemie der aromatischen Substanzen vor 50 Jahren befand. Und doch ist es notwendig, sich darüber klar zu werden, wenn man Loschmidts Verdienste richtig einschätzen will.

Das beste, das ganze Gebiet der Kohlenstoffverbindungen umfassende deutsche Lehrbuch war in damaliger Zeit unstreitig Limpricht's »Lehrbuch der organischen Chemie«, Braunschweig 1862; die Vorrede ist »im Dezember 1861« geschrieben, das Buch also wohl ziemlich gleichzeitig mit Loschmidts »Chemische Studien« erschienen. Ich will nur auf wenige Punkte in Limpricht's Buch hinweisen. Die Formel des Toluols löst er nicht weiter auf als bis zu Toluylwasserstoff $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{array} \right\}$, er bezeichuet es auch als Benzylwasserstoff oder Cressylwasserstoff (S. 780, 791 u. a. m.).

Er stellt als homologe Kohlenwasserstoffe $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_n\text{H}_{2n-1} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ Benzol, Toluol, Xylol, Cumol und Cymol (S. 780) zusammen und handelt die Oxydation dieser Substanzen folgendermaßen ab:

»Oxydierende Substanzen erzeugen aus mehreren Kohlenwasserstoffen dieser Reihe aromatische Säuren, aus dem Cymol entsteht Toluylsäure:



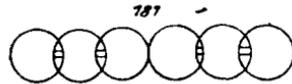
aus dem Cumol nach derselben Gleichung Benzoessäure. Ob aus dem Kohlenwasserstoff mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt (Benzol, Toluol, Xylol) die der Benzoessäure homologen Säuren mit weniger als 7 Atomen C, welche noch unbekannt sind, sich darstellen lassen, müssen spätere Untersuchungen lehren; alle bisher in dieser Richtung angestellten Versuche haben negative Resultate gegeben.« (S. 781.)

Diese Auseinandersetzung wirft ein Streiflicht auf den Zustand, in dem sich damals die aromatische Chemie befand. Limpricht reiht an die Oxydationsbetrachtung folgenden Satz: »Die Säuren derselben Reihe können auch noch auf anderem Wege dargestellt werden. Aus dem Toluol, C_7H_8 , entsteht bei der Destillation im Chlorstrom Chlorbenzyl, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, das entweder in Benzylalkohol und dieser in Benzoessäure verwandelt wird, oder welches man durch Kochen mit Cyankalium in Benzylecyanür und letzteres durch Kochen mit weingeistigem Kali in Toluylsäure überführt.« (S. 781.) Trotzdem wird die Folgerung nicht gezogen, daß Toluol nichts anderes als Methyl-

benzol sein kann. »Cressylalkohol, Cressol, $\left. \begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_7 \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$ « (S. 721) wird durch dieselbe Typenformel wie Benzylalkohol (S. 776) ausgedrückt. Allein über die Ursache der Isomerie wird keine Ansicht ausgesprochen. Und doch war die Wissenschaft schon damals für viel weitergehende theoretische Betrachtungen reif, wie Loschmidt beweist, dem ich nunmehr wieder das Wort lasse.

„Kern C_6^{VI} . Phenyl-Reihe“ (S. 30).

»Es gibt eine große Gruppe chemischer Verbindungen, welche verschiedene unvollstellige Kerne enthalten, die aber das Gemeinsame haben, daß ihnen allen acht Stellen zur Vollständigkeit!) fehlen. Man pflegt dieses ganze Gebiet mit der Bezeichnung »Gebiet der aromatischen Säuren« zu umfassen. Der einfachste dieser Kerne ist C_6^{VI} . Die hierher gehörige Abteilung jener großen Gruppe bildet die Phenylreihe. Es ist schwer, sich von der Verbindungsweise der sechs Kohlenstoffatome dieses Kernes eine plausible Vorstellung zu bilden. Wohl wäre es das Einfachste, anzuknüpfen an unsere Construction der Kerne des Vinyls und Acetylen, und die linear geordneten 6 C näher an einander zu rücken: die Unvollständigkeit so zu sagen durch eine Verdichtung des Kernes zu erklären. Man würde demnach für diesen Kern ein Schema wie 181 ungefähr erhalten.«

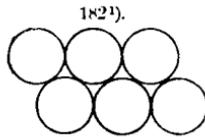


»Dem steht nur entgegen, daß diese unvollstelligten Kerne bisher bei den zahllosen Experimenten, denen man derlei Substanzen unterwarf, niemals in einen vollstelligeren übergingen, namentlich nicht durch Wasserstoff in *statu nascenti* (nach Zinins neuester Publication). Ferner bleibt es unter dieser Voraussetzung unerklärlich, warum die intermediären²⁾ unvollstelligten Kerne, z. B. C_6^{VIII} , C_6^{X} u. dgl., ganz fehlen, oder nur in einzelnen, zum Theil zweifelhaften, Fällen vorkommen, während jene nicht nur in den Naturproducten angetroffen werden, sondern sich auch unter den mannigfachsten Verhältnissen künstlich erzeugen lassen, z. B. Einwirkung von Glühhitze auf Alkoholdampf. Unter diesen Umständen könnte man fast versucht sein, die Unvollständigkeit dieser Kerne nicht sowohl durch Verdichtung, als

1) Statt »Vollständigkeit« muß es »Vollstelligkeit« heißen.

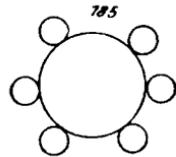
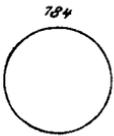
2) Statt »intermediären« lies »interstelligeren«.

vielmehr durch Schichtung der Kohlenstoffatome zu erklären und dem Kerne C_6^{VI} ungefähr das Schema 182 beizulegen.«



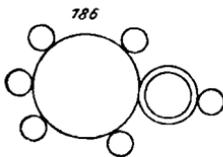
»Dies wäre demnach der doppelte Alkylkern nach der Variante Sch. 68,« (S. 30.)

»Jedenfalls ist es nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr *in suspenso* halten, als unsere Constructionen davon völlig unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol Sch. 184 an und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre.« (S. 30.)



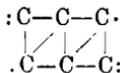
»Das Benzol C_6H_6 Sch. 185, ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas C_4H_4 in der Methylreihe.«

»Wie das letztere als Methylwasserstoff, so ist ersteres als Phenylwasserstoff anzusehen. Die Existenz eines isomeren Parabenzols erklärt sich leicht aus einer veränderten Configuration des Kernes. Durch Ersetzung von 1, 2 oder 3 H im Benzol durch Hd er-



hält man drei Alkohole: den Phenylalkohol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hd} = \text{C}_6\text{H}_5\text{Hd}$, den Phenylglycol $\text{C}_6\text{H}_4\text{Hd}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Hd}_2$, und das Phenylglycerin, $\text{C}_6\text{H}_3\text{Hd}_3 = \text{C}_6\text{H}_3\text{Hd}_3$. Der erstere $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hd}$ Sch. 186 ist am genauesten untersucht; er zeigt, obwohl nicht sauer reagierend, doch das Verhalten einer schwachen Säure, und heißt deshalb Carbonsäure.« (S. 30, 31.)

¹⁾ Übersetzt man das Sch. 182 in eine gewöhnliche Strukturformel, indem man jede Berührungsstelle der Anziehungssphären der sechs Kohlenstoffatome durch einen Valenzstrich ausdrückt, so nimmt es folgende Form an:



Die frei bleibenden sechs Valenzen habe ich durch Punkte angedeutet. Anschütz.

„Kern C_7^{VIII} . Benzyl-Reihe.“ (S. 31.)

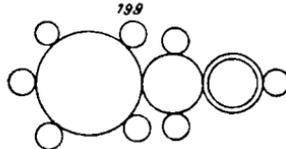
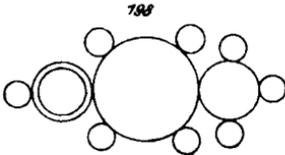
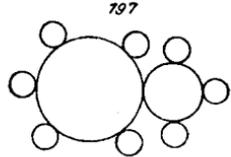
»Die übrigen Kerne der oben erwähnten Gruppe $\text{C}_7^{\text{VIII}} \text{C}_9^{\text{X}}$ ¹⁾ usw. enthalten sämmtlich, als näheren Bestandtheil, den Kern C_6^{VI} , da man durch Zersetzung ihrer Verbindungen gewöhnlich Glieder der Phenyl-Reihe, meist Benzol oder Phenol erhält. Wir betrachten daher den Kern C_7^{VIII} , als durch die Verschmelzung der beiden Kerne C_6^{VI} und C^{III} entstanden; ebenso C_8^{X} , aus C_6^{VI} und C_2^{VI} hervorgegangen, u. s. f.«

»Das Toluol C_7H_8 ist Benzylwasserstoff und hat das Schema 197.« (S. 31.)

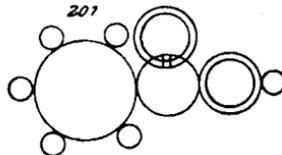
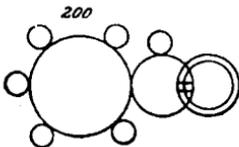
»Von seinen Alkoholen ist bekannt: der einfache Alkohol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O} = \text{C}_7\text{H}_7\text{Hd}$, und der Benzylglycol $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_6\text{Hd}_2$.«

»Der erstere existirt in zwei isomeren Modificationen, und es ist hiebei möglich, den Grund ihrer Verschiedenheit in der Construction nachzuweisen.« (S. 31.)

»Der erste, das Kressol, hat in seinen Eigenschaften und seinem Verhalten die größte Aehnlichkeit mit dem Phenol. Wir sehen es daher als diesem homolog, also als Methylophenylalkohol an und geben ihm das Schema 198. Ganz verschieden davon und entschieden sich mehr den gewöhnlichen Alkoholen anschließend, ist der Benzylalkohol, den wir als Phenylo-Methylalkohol ansprechen, und schematisiren, nach Sch. 199.«



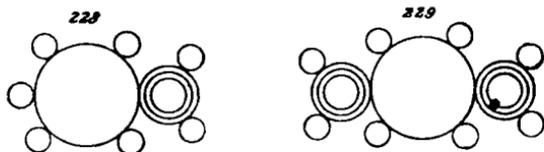
»Zu diesem letzteren gehört: als Aldehyd der Benzoylwasserstoff $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, Sch. 200, die einbasische Benzoesäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_7\text{H}_5(\text{OHd})$, Sch. 201,« usw. (S. 32.)



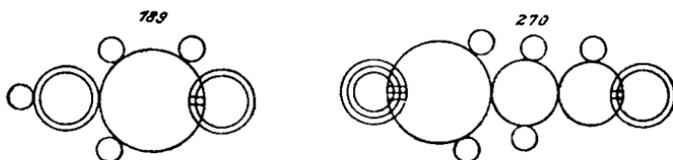
1) » C_9^{X} « ist offenbar ein Druckfehler, es muß » C_8^{X} « heißen.

„Anilin.“ (S. 34.)

»Die Substitution eines H im Benzol durch Ad¹⁾ verwandelt dieses in Anilin $C_6NH_7 = C_6H_5Ad$, Sch. 228. Das Semibenzidam oder Azophenylamin $C_6N_2H_8$, ist offenbar $= C_6H_4Ad_2$, ein Diamin, welches unter denselben Umständen aus Dinitrobenzol, wie das Anilin aus dem Nitrobenzol entsteht. Sein Schema ist 229.«



Die angeführten Stellen aus Loschmidts Abhandlung mögen genügen, um einen Einblick in seine Ideen zu gewähren. Alle im Vorstehenden angeführten graphischen Formeln entsprechen, wenn man von der Ortsisomerie der Benzol-Disubstitutionsprodukte absieht, unseren heutigen Anschauungen. Denn der Streit über die Bindungsweise der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern ist noch nicht abgeschlossen. Allein viele andere, von Loschmidt in seiner Schrift entwickelten und bis zu einem gewissen Grade begründeten Formeln sind ganz verfehlt. Vor allem die Formeln, in denen er ein polyvalentes Atom mit mehr als einem Kohlenstoffatom des Benzolkernes in Bindung annimmt, so z. B. in dem Sch. 189 für Chinon und 270 für Indigo.



Diese Beispiele könnte ich vervielfachen. Allein es handelt sich bei diesen verfehlten Deutungen stets um Substanzen, bei denen die experimentelle Aufklärung ihrer Struktur damals fast alles zu wünschen übrig ließ, und bei denen daher Loschmidt auf die Entwicklung graphischer Strukturformeln besser noch verzichtet hätte.

Ich komme zum Schluß. Ohne zu viel zu behaupten, kann man J. Loschmidts Schrift: »Die Constitutionsformeln in graphischer Darstellung« als einen klassischen Versuch bezeichnen in einer Zeit, in der die Valenztheorie erst anfang, sich Geltung zu verschaffen, die

¹⁾ Ad = NH₂.

Formeln organischer Verbindungen, auch der kompliziertesten aromatischen Substanzen, einheitlich und ganz eigenartig darzustellen.

Ich halte es auch für unnötig, hier eingehender auseinander zu setzen, wie viel tiefer Kekulé's Benzoltheorie war als die Loschmidts, da jeder Chemiker an der Hand meines obigen Auszugs den Vergleich selbst vornehmen kann. Beide sehen im Benzolkern den in allen aromatischen Verbindungen vorhandenen Bestandteil, beide formulieren ihn als ringförmiges Atomgebilde. Aber während Loschmidt die Frage nach der Bindung der sechs Kohlenstoffatome als unwesentlich »in suspenso« läßt, legt Kekulé seine Benzolformel seiner ganzen Theorie zugrunde. Loschmidt erkennt als eine der Ursachen des Auftretens isomerer aromatischer Substanzen die Stellung derselben Gruppe, z. B. Hydroxyl am Kern und in der Seitenkette, Benzylalkohol und Kresol. Kekulé erklärt außerdem die Isomerie der Di- und Polysubstitutionsprodukte des Benzols durch die verschiedene Stellung der Substituenten am Benzolkern. Auch macht Kekulé die Annahme, daß ein mehrwertiges Atom nicht gleichzeitig mit mehr als einem Kohlenstoffatom des Benzolkerns verbunden sein kann.

Joseph Loschmidt¹⁾ wurde am 15. März 1821 zu Putschirn bei Karlsbad in Böhmen als Sohn armer Landleute geboren. Er studierte nach einer an Entbehrungen überreichen Jugend an der Prager Universität Philosophie, Chemie, Mathematik und Physik. Seine Versuche, in der chemischen Industrie Erfolge zu erringen, schlugen fehl, und er sah sich genötigt, im Alter von 36 Jahren eine Lehrerstelle an der Volks- und Unterrealschule der Leopoldstadt Wiens anzunehmen. Unter diesen Verhältnissen entstand die Schrift: »Chemische Studien I«, seine erste wissenschaftliche Leistung, die er offenbar trotz seiner kargen Mittel auf eigene Kosten drucken ließ. Schon in ihr kommt Loschmidts Hinneigung zur Physik zur Geltung, zu dem Fache, das er später an der Universität Wien vertrat. Im Jahre 1865, in dem Kekulé's Benzoltheorie erschien, überreichte Loschmidt der Wiener Akademie seine Abhandlung »Zur Größe der Luftmoleküle«²⁾, die seinen Ruf als Physiker begründete. Einer chemischen Frage wendete sich Loschmidt später noch einmal zu. 1890, im Januar des Jahres, in dem im März die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin die 25-jährige Wiederkehr der Aufstellung von Ke-

¹⁾ Genauere Angaben finden sich in dem Buche »Populäre Schriften von Dr. Ludwig Boltzmann«. Leipzig, Verlag von Johann Ambrosius Barth 1905, das einen Aufsatz enthält: »Zur Erinnerung an Josef Loschmidt«, S. 228—252.

²⁾ Sitzungsber. der mathemat.-naturwissensch. Klasse d. Akad. der Wissenschaften zu Wien, 52, II. Abteil., 395—413 [1865].

Kekulé's Benzoltheorie auf das Festlichste beging, veröffentlichte Loschmidt eine theoretische Betrachtung über die Konstitution des Benzols unter dem Titel: »Stereochemische Studien I.«¹⁾. Er bemüht sich zu zeigen, daß die Annahme der Tetraederform für das Kohlenstoffatom ganz geeignet erscheint, »die Streitfrage über die Struktur des Benzols, welche erst neuerdings durch die großen Arbeiten von Baeyer wieder in den Mittelpunkt der chemischen Diskussion gerückt ist, zum Austrag zu bringen«. Er entwickelt eine graphische Projektionsformel, aus der er Schlüsse für Kekulé's Oszillationstheorie ableitet.

Zwanglos hätte hier Loschmidt an seine alten Betrachtungen über den Benzolkern erinnern können. Aber offenkundig aus der einen Grundzug seines Wesens bildenden anspruchslosen Bescheidenheit schwieg er und überließ dem Zufall die Auffindung seiner unbeachtet gebliebenen und in Vergessenheit geratenen Schrift: »Chemische Studien«.

Zum Schluß drängen sich wohl dem Leser wie mir die Fragen auf: Hat Kekulé die Loschmidtsche Schrift aus eigener Anschauung gekannt? Oder ist er nur von dritter Seite über Loschmidts graphische Formeln oberflächlich unterrichtet worden?

Ich verneine die erste und bejahe die zweite Frage.

Kekulé war kein Gelehrter, der mit seinen neuen chemischen Betrachtungen Geheimniskrämerei trieb. Ganz im Gegenteil. Es war ihm geradezu ein Bedürfnis, über die ihn bewegenden wissenschaftlichen Ideen sich zu unterhalten. In der Zeit, als er sich mit den Ideen zur Aufstellung der Benzoltheorie trug — er war in seinem Lehrbuch bei den aromatischen Substanzen angelangt —, waren meine beiden Freunde Dr. Carl Glaser, der langjährige Mitdirektor der Badischen Anilin- und Sodafabrik, und Prof. Dr. Wilhelm Körner, zurzeit in Mailand Direktor der landwirtschaftlichen Hochschule, seine vertrauten Mitarbeiter. Beiden war Loschmidts Schrift unbekannt, beide versicherten mir auf das Bestimmteste, daß Kekulé mit ihnen niemals über Loschmidts Benzolformel gesprochen habe. Kekulé's sehr sorgfältig und umsichtig zusammengebrachte Bibliothek enthielt, wie eingangs erwähnt, Loschmidts »Chemische Studien« nicht. Kekulé hat diese Schrift nie unter Augen gehabt.

Um die zweite Frage zu beantworten, so braucht man nicht lange nach dem Gelehrten zu suchen, der Kekulé von Loschmidts Formeln erzählt haben wird. Es war das mit einer an Gewißheit grenzenden Wahrscheinlichkeit kein anderer als Hermann Kopp,

¹⁾ M. 11, 28—32 [1890].

Kekulé's Gießener Lehrer in Krystallographie und guter Freund, mit dem er damals fast jedes Jahr zusammenkam.

Kopp opferte in den sechziger Jahren noch seine Zeit und ungewöhnliche Arbeitskraft Liebigs Jahresbericht. Er war damals durch das Lesen der vielen neuen Abhandlungen übermäßig in Anspruch genommen. So wird es gekommen sein, daß Kekulé auf seine Fragen von Kopp nur Andeutungen über Loschmidts graphische Formeln erhielt. Denn Kopp hatte wohl nur die Einleitung von Loschmidts Schrift gelesen und einen oberflächlichen Blick auf die Tafeln geworfen. Wie sollte man sich sonst die inhaltslose Kürze des oben angeführten Kopp'schen Referates erklären. Dazu kommt, daß Kopp die organische Chemie fern lag, während er sein Hauptinteresse der physikalischen Chemie längst zugewendet hatte, und Loschmidts Name in der Wissenschaft noch ganz unbekannt war.

72. A. Hantzsch: Die Bedeutung der Absorptionsmethode für die Chemie der Terpene.

(Eingegangen am 3. Februar 1912.)

Die vorliegende kleine Mitteilung soll an einigen Beispielen zeigen, daß die bekanntlich äußerst schwer rein zu erhaltenden Terpene durch die Ultraviolett-Absorption auf ihre Reinheitsgrade am besten untersucht und auch als Individuen am schärfsten charakterisiert werden können, und daß die Absorptionsmethode danach insbesondere der Refraktionsmethode auf diesem Gebiete an Sicherheit und Einfachheit überlegen ist.

Die Untersuchungsobjekte: α -Pinen, *d*-, *l*- und *i*-Limonen, Dipenten, *l*- α -Phellandren, β -Phellandren, Sylvestren, Caryophyllen, *m*- und *p*-Cymol, *d*- und *l*-Campher, *d*- und *l*-Borneol sind mir sämtlich möglichst rein von der Schimmelschen Fabrik für ätherische Öle in liberalster Weise zur Verfügung gestellt worden; ich statue der Direktion hierfür meinen besten Dank ab.

Reinigung. Die Terpene wurden anfangs durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck gereinigt, da dies im Hinblick auf die von Auwers mit derartigen Präparaten bestimmten Refraktionen und Verbrennungswärmen zu genügen schien. Allein die Absorptionsmethode ließ alsbald erkennen, daß nicht ganz scharf siedende Terpene, und somit auch die von Auwers benutzten, nicht rein waren; denn die Ultraviolett-Spektren der einzelnen Fraktionen wichen, bisweilen schon bei recht geringen Siedepunktsdifferenzen, merklich von