

**Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.**

1926, Nr. 8.

— Abteilung A (Vereinsnachrichten) —

15. September.

**WILHELM KÖRNER**

Ein Gedenkblatt.

Am 28. März 1925 verschied, fast 86 Jahre alt, das Ehrenmitglied unserer Deutschen Chemischen Gesellschaft Wilhelm Körner in Mailand. Mit ihm verlor unsere Wissenschaft einen Gelehrten, der an dem glänzenden, durch August Kekulé's Theorien angebahnten Aufstieg der organischen Chemie im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts den rühmlichsten Anteil genommen hat.

Körner ist am 20. April 1839 zu Kassel geboren, wo sein Vater Münzgraveur war. In seiner Vaterstadt besuchte Körner erst die Realschule, trat dann 1855 in die höhere Gewerbeschule ein, die Friedrich Wöhler<sup>1)</sup> 1831 einrichten half, an der von 1836 an Robert Bunsen zwei Jahre den Unterricht in Chemie erteilte. In den Jahren 1856 und 1857 nahm Körner am Kursus für Maschinenbauer, 1858 und 1859 am Kursus für Ingenieure teil. Er erwarb sich gediegene Kenntnisse in der Mathematik und Physik. Das letzte Jahr arbeitete er auch in dem chemischen Laboratorium, das Winkelblech als Nachfolger Bunsens leitete. Auf Winkelblechs Rat beschloß Körner, sich ganz der Chemie zu widmen. Da es Körner nicht gelang, eine Stellung in einer chemischen Fabrik zu finden, arbeitete er im Herbst 1858 im Kohlenwerk zu Habichtswalde bei Cassel und im Herbst 1859 im kurfürstlichen Eisenwerk Veckerhagen.

**In Gießen.**

„Ich hatte indessen bald eingesehen,“ sagt Körner in seiner der philosophischen Fakultät zu Gießen eingereichten Lebensbeschreibung<sup>2)</sup>, der auch die vorstehenden Angaben entnommen sind, „daß die Ausbildung, die ich auf der höheren Gewerbeschule genossen, für meinen Beruf noch unzureichend sei, weshalb ich dann hier noch zwei Semester studierte.“ In Gießen erteilte Heinrich Will<sup>3)</sup>, Nachfolger von Justus von Liebig, den chemischen Unterricht ganz in dem Sinne seines weltberühmten Vorgängers, dem er als Assistent und Mitarbeiter früher zur Seite gestanden hatte. Als analytischer Assistent wirkte am Gießener Laboratorium damals Theophil Engelbach. Während Will die Experimentalchemie lehrte, vertrat neben ihm Hermann Kopp die theoretische und physikalische Chemie, die Geschichte der Chemie

<sup>1)</sup> B. 15, 3172 [1883].

<sup>2)</sup> Hrn. Prof. Dr. Brand in Gießen verdanke ich eine Abschrift dieses Aktenstückes.

<sup>3)</sup> B. 23, III 852 [1890].



*W. K. Hoover*

sowie die Krystallographie, bis er im Herbst 1863 einem Rufe nach Heidelberg folgte. Schon am 6. September 1860 erwarb Körner die Würde eines Doktors der Philosophie an der Großherzoglich Hessischen Universität.

Will erkannte bald die ungewöhnliche Begabung Körners, nahm ihn zum Vorlesungs-Assistenten und ließ ihn an seinen Arbeiten über das myronsaure Kalium teilnehmen, deren Ergebnisse in einer ausgezeichneten Abhandlung: „Zur Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs“ (3)<sup>4)</sup> niedergelegt sind. In einer vorläufigen Mitteilung Wills über die Zusammensetzung des myronsauren Kaliums (1)<sup>4)</sup> tritt uns 1861 Dr. Körners Name zum erstenmal in der wissenschaftlichen Literatur entgegen.

Bald genug gelangte indessen Körner zu einer gewissen Berühmtheit in Gießen durch seinen Hang zur Schelmerei und übermütigen Streichen, an die er sich im Gespräch mit seinen deutschen Freunden besonders gern erinnerte. Diese Seite seines Wesens sei durch folgende harmlose Geschichte gekennzeichnet, die ich ihn, so gut ich es behalten habe, erzählen lasse: „Ich hatte für Will die Vorlesungsversuche vorzubereiten. Mißlang Will in der Vorlesung ein Versuch, so schob er mehrmals vor den Studenten die Schuld ungerechterweise mit der Wendung auf mich: ‚Wenn Sie den Versuch nicht vorher selbst probieren, dann kann er in der Vorlesung nicht gelingen.‘ Das verdroß mich. In einer der nächsten Vorlesungen entnahm Will der Streichhölzer-Büchse ein Zündholz. Es ging nicht an, ebensowenig ein zweites. Da warf mir Will erzürnt die Schachtel vor die Füße mit den Worten: ‚Ich habe Ihnen doch kürzlich erst gesagt, Herr Doktor, Sie müssen vor der Vorlesung alles selbst probieren.‘ Da erhob ich mich und antwortete ihm: Herr Professor, ich habe alle Zündhölzer vorher probiert, sie sind alle angegangen. Die Zuhörer trampelten jubelnd Beifall. Als die Vorlesung zu Ende war, sagte Will zu mir: ‚Körner, Sie sind ein Eulenspiegel‘, und von da an ließ er mich in Ruhe.“

Zwei seiner Gießener Freunde unterstützte Körner bei ihren chemischen Untersuchungen. Mit Dr. med. Friedrich Mosler, Assistent an der inneren Klinik, später ord. Professor der Medizin, erst in Gießen, dann in Greifswald, unternahm Körner die „Untersuchung des Blutes und des Harnes eines leukämischen Kranken“ (2). Im Verein mit R. Fulda analysierte Körner einen Nickelvitriol aus Riechelsdorf in Hessen (4), eine Untersuchung, die beweist, wie gründlich Körner in der analytischen Chemie ausgebildet war.

#### In Gent und London.

Über vier Jahre blieb Körner in Gießen. Dann aber wandte er sich nach Gent, um womöglich bei August Kekulé Assistent zu werden. Kekulé hatte sich durch seine theoretischen und experimentellen Arbeiten, sowie durch sein klassisches Lehrbuch der organischen Chemie, von dem 1864 bereits anderthalb Bände vorlagen, einen ausgezeichneten Namen als Gelehrter und Lehrer erworben, so daß eine ganze Anzahl jüngerer deutscher Chemiker sein Genter Laboratorium aufsuchte. Will war zudem auch Kekulé's Lehrer gewesen, hatte ihn 1850 veranlaßt, die Amyloxyd-schwefel-

<sup>4)</sup> Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literatur-Verzeichnis von Körners Abhandlungen (vergl. S. 108 ff).

säure und einige ihrer Salze zu untersuchen, eine Arbeit, auf die hin Kekulé in Gießen den philosophischen Doktorgrad erwarb; er wird ihm sicherlich seinen Assistenten Körner warm empfohlen haben. Dazu kam noch, daß sich Körner in Gießen mit Kekulé's Bruder Emil — Akzessist, später Kreisrat, seines würdevollen Benehmens halber Pascha genannt — angefreundet hatte, der nach Gent Günstiges berichtet haben wird. Sie wohnten in A. W. Hofmann's Geburtshaus, dem sogenannten Tintenfaß, wie das Gebäude der beiden turmartigen Aufsätze halber im Volksmund hieß. Jedenfalls fand Körner in Kekulé's Laboratorium freundliche Aufnahme, wenn ihm Kekulé auch zunächst keine Assistenten-Stelle anbieten konnte. Kekulé hatte damals seine mehrjährigen Studien über die Oxy-säuren: Glykolsäure, Äpfelsäure und Weinsäure, und besonders über die ungesättigten Säuren Fumarsäure, Maleinsäure, Mесаconsäure, Citraconsäure und Itaconsäure verlassen und sich den aromatischen Substanzen zugewandt, an deren literarischer Bearbeitung er für sein Lehrbuch angekommen war, und für die es zunächst galt, auf valenz-theoretischer Grundlage das Verständnis zu erschließen.

Kekulé merkte bald, daß ihm in Körner eine ungewöhnlich tüchtige Arbeitskraft zugewachsen war. Er zog ihn nicht nur zur Mitarbeit an seinem Lehrbuche heran, sondern ließ sich auch in den späten Abendstunden von dem auf der höheren Gewerbeschule in Kassel mathematisch gut ausgebildeten Körner in die Infinitesimalrechnung einführen. Bei Kekulé's gewinnender Art und Körner's aufnahmefähigem Verstand entwickelte sich zwischen ihnen bald ein wissenschaftlicher Verkehr, der beiden zum Vorteil gereichte.

Seine experimentellen Arbeiten begann Körner in Gent mit der von ihm aus dem Gießener Laboratorium mitgebrachten festen, bei 72° schmelzenden Crotonsäure, dargestellt aus Cyanallyl, das Will und er durch Entschwefelung des Senföls erhalten hatten (3). Körner fand, daß diese Crotonsäure, mit Natrium-amalgam in wäßriger Lösung behandelt, keinen Wasserstoff aufnahm. Mit Brom verband sie sich zu einer Dibrom-buttersäure, die durch Abspaltung von Bromwasserstoff in eine Monobrom-crotonsäure überging (6). Körner war geneigt, sie für identisch zu halten mit Kekulé's Monobrom-crotonsäure aus Citradibrom-brenzweinsäure<sup>5)</sup>, die jedoch, wie sich später herausstellte,  $\beta$ -Brom-methacrylsäure<sup>6)</sup> ist.

In Kekulé's Lehrbuch hatte Körner nach dem Plan des Meisters den Abschnitt: Terpene und Campher Bd. II, S. 1540—1585 — bearbeitet. Darauf folgt unmittelbar die große Klasse der aromatischen Substanzen. Allein schon ehe diese Lieferung des Lehrbuches erschien, hatte Kekulé im Januar 1865 in seiner berühmten Abhandlung: „Sur la constitution des substances aromatiques“<sup>7)</sup> seine Benzol-Theorie entwickelt. Körner erlebte in Kekulé's Nähe das Aufsehen, das diese Leistung bei den Chemikern des In- und Auslandes erregte. Er erkannte voll und ganz die Bedeutung von Kekulé's Theorie für die Erklärung der Isomerie-Erscheinungen der aromatischen Substanzen und beschloß, von Kekulé angeregt, sich an der experimentellen Lösung der Grundprobleme zu beteiligen.

<sup>5)</sup> A. Suppl. 2, 97 [1862].

<sup>6)</sup> A. 206, 3 [1881]: Weitere Beiträge zur Kenntnis der Citra- und Mесаconsäure; von R. Fittig und Paul Krusemark.

<sup>7)</sup> Bl. [2] 3, 98—110 [1865].

Zu jener Zeit waren drei isomere Dioxy-benzole, drei isomere Monooxy-benzoesäuren, drei isomere Phthalsäuren bereits bekannt geworden. Die Ursache dieser Isomerien erkannte Kekulé's Benzol-Theorie in der verschiedenen Stellung der substituierenden Atomgruppen am Benzolkern. Von anderen Benzol-Disubstitutionsprodukten waren statt der von der Theorie vorausgesehenen drei erst zwei Isomere bekannt geworden: zwei Mononitro-phenole, zwei Nitraniline u. a. m. Der Benzol-Theorie widersprach die behauptete Existenz von zwei Benzol-monocarbonsäuren: der Benzoesäure und der Salylsäure, und von zwei isomeren Pentachlor-benzolen.

Es ergab sich eine Fülle von Aufgaben, die zur experimentellen Lösung einluden und an der sich vor allem die damals in Gent unter Kekulé's be-  
zwingendem Einfluß stehenden Schüler beteiligten, an der Spitze miteinander wetteifernd Körner und Ladenburg.

Seine nächste Aufgabe sah Körner darin, das Tatsachenmaterial durch Darstellung neuer Benzol-Disubstitutionsprodukte zu vermehren, vor allem von möglichst vielen Disubstitutionsprodukten die der Theorie nach denkbaren drei Modifikationen darzustellen und zu ermitteln, bei welchen dieser Verbindungen die Substitution an entsprechenden Stellen stattgefunden hatte. Er wählte dazu das Phenol, den Phenylalkohol, als Ausgangsmaterial, in das er Brom und Jod einführte.

Eine Unterbrechung erlitten diese Arbeiten dadurch, daß Körner, um leben zu können, eine Assistenten-Stelle bei William Odling, seit 1863 Lehrer der Chemie am St. Bartholomäus-Hospital in London, annehmen mußte. Kekulé wird ihn Odling empfohlen haben. Denn die beiden Gelehrten waren miteinander befreundet, seit Kekulé anderthalb Jahre 1853—1855 bei John Stenhouse, einem Vorgänger von Odling, Privatassistent gewesen war. Allein nur ein halbes Jahr blieb Körner in London. Dann zog ihn Kekulé wieder nach Gent und nahm ihn zunächst auf eigene Kosten als Sekretär und Privatassistenten an. Die Tätigkeit im Genter Laboratorium war außerordentlich groß, was die Reihe der Abhandlungen beweist, die Kekulé ein Jahr nach seiner ersten Veröffentlichung über die Konstitution der aromatischen Substanzen der Redaktion von Liebigs Annalen einreichte. Mit voller Absicht wählte er für die ausführlichere Mitteilung den umfassenderen Titel: „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“<sup>8)</sup>. Denn nur der erste Abschnitt enthält die Benzol-Theorie. Daran schließen sich die in Jahresfrist gewonnenen Versuchsergebnisse über: Jod-Substitutionsprodukte des Benzols; Nitro-brom-Derivate des Benzols; Synthese aromatischer Säuren: Benzoesäure, Toluylsäure, Xylylsäure; Brom-toluol und Benzylbromid. Die 68 Seiten lange Abhandlung schließt Kekulé mit einem wahrlich redlich verdienten Dank an seinen ebenso unermüdlichen wie erfahrenen Assistenten Dr. Glaser für die „wertvolle Hilfe“, die er ihm bei der Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet habe. Unmittelbar auf diese Abhandlung folgt Körners Mitteilung: „Über einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols“ (5), an deren Schlusse er seinen „hochverehrten Lehrer“ Kekulé für den ihm in reichem Maße zuteil gewordenen Rat, sowie für die Bereitwilligkeit, mit der er ihm sein Laboratorium seit langer Zeit zur Verfügung gestellt habe, seines bleibenden Dankes versichert. Drei weitere Abhandlungen aus

<sup>8)</sup> A. 137, 129—196 (2. Heft, ausgegeben den 8. Februar 1866).

dem Kekulé'schen Laboratorium schließen sich an: „Über einige Substitutionsprodukte des Benzols“; von August Mayer, eine von Kekulé veranlaßte Arbeit. „Beiträge zur Kenntnis der Zimtsäure“; von Dr. Th. Swarts, dem Unterrichts-Assistenten und Nachfolger Kekulé's in Gent. „Vorläufige Mitteilung über das Verhalten der Crotonsäure zu Brom und zu Wasserstoff“; von Dr. Wilhelm Körner (6), die ich weiter oben schon besprochen habe. Diese beiden Abhandlungen Körners sind zuerst in den Berichten der Brüsseler Akademie der Wissenschaften veröffentlicht worden, nachdem Kekulé durch einen Bericht die Aufnahme befürwortet hatte.

Die Abhandlung Körners: „Über einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols“ (5) ist einer der Vorläufer seiner bald darauf veröffentlichten Abhandlung: „Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique“ (9), die ihn berühmt machen sollte. Wir müssen sie daher eingehend betrachten. Den Zweck der Arbeit teilt Körner in folgendem Satze mit: „Ich habe mir nun die Aufgabe gestellt, die Bildung von Brom- und Jod-Substitutionsprodukten der schon Hydroxyl enthaltenden Abkömmlinge des Benzols und deren Überführung in hydroxyl-reichere Derivate desselben zu versuchen, und habe es außerdem für geeignet gehalten, in einzelnen Fällen diese letztere Reaktion umzukehren und den Wasser-Rest rückwärts durch Chlor oder Brom zu ersetzen.“ Da man seither aus Phenylsäure mit Brom stets nur Tribrom-phenylsäure erhalten hat, zeigt Körner, daß man beim Einleiten von mit Brom-Dampf gesättigter Luft in Phenol neben wenig Tribrom- die gesuchte Monobrom-phenylsäure gewinnt. Um das Monobromphenol zu reinigen, unterwirft es Körner der Destillation unter vermindertem Druck, da es unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig war.

Apparat zur Destillation unter vermindertem Druck. Der von ihm zu diesem Zweck erfundene Apparat ist ein glänzender Beweis für seine Begabung, experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden. In der Geschichte der Entwicklung der Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium nimmt diese Erfindung eine ganz eigenartige Stellung ein, die besonders hervorgehoben zu werden verdient. Körner verfuhr folgendermaßen: Er versah den Destillations-Apparat mit einer zweiten Vorlage. Nachdem die Luft in dem Apparat durch Kohlensäure verdrängt war, ließ er in die zweite Vorlage konz. Kalilauge eintreten. Rasch wurde die Kohlensäure absorbiert und dadurch in dem ganzen System ein fast völliges Vakuum hergestellt. In diesem Apparat destillierte Körner das Monobromphenol unter 22 mm Druck bei 132°, unter 9 mm Druck bei 118°.

Durch gelinde Einwirkung von Brom auf Monobromphenol bereitete Körner das Dibromphenol und aus dem Tribromphenol durch Erhitzen mit Brom im geschlossenen Rohr ein Tetra- und das Pentabromphenol. Nach Kekulé's Methode führte Körner mittelst Jod und Jodsäure das Phenol in Mono- und Trijodphenol über. Aus Brom- und Jodphenolen gewann er Nitro-halogen-Substitutionsprodukte. Besonders bemerkenswert war es, daß Körner aus Monojodphenol mit schmelzendem Kali ein Gemisch von Hydrochinon und Brenzcatechin erhielt.

In seiner nächsten Abhandlung: „Über die Synthese des Resorcins“ (7) setzt Körner auseinander, daß man sich bei der Erforschung der Isomeren der Substitutionsprodukte des Benzols zwei Hauptaufgaben stellen

kann. Man kann zunächst versuchen auf experimentellem Wege festzustellen, welche Verbindungen dieselbe Konstitution besitzen, d. h. bei welchen die Substitution an entsprechenden Stellen stattfindet. Dann kann man diese Plätze noch genauer bestimmen, indem man erforscht durch wieviel Atome H die Substituenten voneinander getrennt sind. In seiner größten Verallgemeinerung könnte man dieses letztere Problem die Bestimmung des chemischen Ortes des substituierenden Atoms nennen. Dann sagt Körner: „Die Lösung des zweiten Problems scheint auf den ersten Blick sich dem Experiment zu entziehen. Ich denke manchmal, man könnte doch dahin gelangen, wenn auch sehr schwierig, durch passend gewählte, genügend zahlreiche Versuche.“ Ganz ähnlich hatte sich schon Kekulé über dieses Problem geäußert<sup>9)</sup>. Allein in der Resorcin-Abhandlung entwickelt Körner noch keinen Plan, wie er die experimentelle Lösung anzugreifen gedenkt. Er beschäftigt sich zunächst nur mit dem ersten Problem, indem er für eine Reihe von Disubstitutionsprodukten, von denen bereits zwei Modifikationen bekannt waren, die fehlende dritte darstellt. Zur Unterscheidung der drei Disubstitutionsprodukte setzt er die Bezeichnungen Ortho, Para und Meta vor die Namen, ohne damit etwas über die gegenseitige Stellung der substituierenden Gruppen aussagen zu wollen.

Der Ausdruck Para war bereits 2-mal zur Bezeichnung isomerer Benzol-Disubstitutionsprodukte verwendet worden. Arppe<sup>10)</sup> schlug vor, das von A. W. Hofmann und J. S. Muspratt<sup>11)</sup> durch halbseitige Reduktion von gewöhnlichem Dinitro-benzol mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak indirekt erhaltene Nitranilin durch den Namen Paranitranilin von dem Isomeren zu unterscheiden, das er aus dem durch direkte Nitrierung bereiteten Pyrotartanitrilanilin mittelst Sodalösung bereitet hatte.

Als C. Saytzeff<sup>12)</sup> aus Anissäure mit Jodwasserstoffsäure eine neue, mit der Salicylsäure und Oxy-benzoessäure isomere Säure gewonnen hatte, gab er ihr den Namen Paraoxy-benzoessäure.

Die Namen Ortho und Meta führte Körner im Einverständnis mit Kekulé für die beiden anderen isomeren Reihen von Disubstitutionsprodukten ein. In seiner Abhandlung über einige Abkömmlinge des Phenols (5) hatte Körner ein Jod-phenol beschrieben, das, mit Kali verschmolzen, ein Gemisch von Hydrochinon und Brenzcatechin gab. Er ergänzte diese Beobachtung durch die Darstellung von Jod-phenol aus Arppes Nitranilin, das mit Kali verschmolzen ausschließlich in Hydrochinon überging und schließt daraus, daß sich bei der Jodierung des Phenols zwei isomere Jod-phenole bilden, von denen das eine mit Kali Hydrochinon, das andere Brenzcatechin gibt. Ein drittes Jod-phenol bereitete Körner aus dem Paranitranilin aus gewöhnlichem Dinitro-benzol und erhält aus ihm mit Kali synthetisch das Resorcin, das niedere Homologe des Orcins, das H. Hlasiwetz und L. Barth<sup>13)</sup> kurz vorher beim Erhitzen von Galbanumharz und Ammoniakgummiharz mit Kalihydrat gewonnen hatten und ihm seinen Namen gaben, „um an seine Entstehung aus Harzen und seine Beziehung zum Orcin zu erinnern“.

Körner gibt dann folgende Übersicht über die den drei Reihen von Disubstitutionsprodukten angehörigen Substanzen:

<sup>9)</sup> A. **137**, 160 [1866].    <sup>10)</sup> A. **90**, 138 [1854], **93**, 357 [1855].  
<sup>11)</sup> A. **57**, 215 [1846].    <sup>12)</sup> A. **127**, 133 [1863].    <sup>13)</sup> A. **130**, 354 [1864].

	(Ortho)	(Para)	(Meta)
$C_6H_4(NO_2) \cdot (NO_2)$ *	„	Dinitro-benzol	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot (NH_2)$	Nitranilin	Paranitranilin	—
$C_6H_4(NO_2) \cdot J$	Nitro-jod-benzol	Paranitro-jodbenzol	—
$C_6H_4(NH_2) \cdot J$	Jod-anilin	Parajod-anilin	—
$C_6H_4(NH_2) \cdot (NH_2)$	Phenylendiamin	Paraphenylendiamin	—
$C_6H_4J \cdot (OH)$	Orthojod-phenol	Parajod-phenol	Metajod-phenol
$C_6H_4J \cdot J$	Orthobijod-benzol	Parabijod-benzol	Metabijod-benzol
$C_6H_4(OH) \cdot (OH)$	Hydrochinon	Resorcin	Pyrocatechin.

Zum Schluß spricht Körner die Hoffnung aus, demnächst zeigen zu können, daß das Phloroglucin und die Pyrogallussäure Trihydroxyl-Derivate des Benzols sind, und daß die Anwendung der von ihm zur Synthese des Resorcins verwendeten Methode auf das Toluol zu einer Synthese des Orcins führt. Wie wir sehen werden, war Körner mit diesen Plänen auf dem Wege zur Idee der experimentellen Bestimmung des Ortes der substitutionellen Atome und Atomgruppen in den isomeren Benzol-Di- und -Trisubstitutionsprodukten.

Von den substituierten Phenolen wandte sich Körner zu den Oxybenzoesäuren und den Kresolen; er beschreibt die Ergebnisse seiner Versuche in der Abhandlung: „Notice sur la synthèse de l'acide anisique, de l'acide methyloxy-benzoique, d'un crésol nouveau et sur l'acide parajodo-benzoique“ (8). Kekulé weist in dem der Belgischen Akademie darüber erstatteten Bericht (8) darauf hin, daß die in der letzten Zeit in die Chemie und besonders in die organische Chemie eingeführten Hypothesen, selbst wenn sie nicht den Wert von Theorien hätten, wenigstens den Vorteil böten, besser als es bisher möglich war, eine große Anzahl neuer Tatsachen voraussehen zu lassen. Körners Arbeit sei ein neuer Beweis für die Nützlichkeit dieser Hypothesen. Denn die drei neuen von ihm beschriebenen Synthesen seien vorauszusehen gewesen und auf Grund theoretischer Betrachtungen unternommen worden.

Wie oben bereits erwähnt, hatte C. Saytzeff<sup>14)</sup> durch Spaltung der Anissäure mit Jodwasserstoffsäure die neue, mit der Salicylsäure und der Oxybenzoesäure isomere Paraoxybenzoesäure entdeckt. Kurz ehe sich Körner der Anissäure zuwandte, hatten einerseits Albert Ladenburg<sup>15)</sup> in Kekulé's Laboratorium und unabhängig von ihm fast gleichzeitig C. Graebe<sup>16)</sup> die Paraoxybenzoesäure in Anissäure umgewandelt. Ladenburg setzte das Dikaliumsalz der Paraoxybenzoesäure mit Jodmethyl um und verseifte den entstandenen Methylester der Methyloparaoxybenzoesäure zu Anissäure. C. Graebe bereitete zunächst den Paraoxybenzoesäureäthylester und setzte dessen Natriumsalz mit Jodmethyl zu Methyloparaoxybenzoesäuremethylester um, der beim Verseifen die Anissäure ergab. Einen völlig anderen Weg schlug Körner ein, der begonnen hatte, sich mit den nächsten Homologen des

\*) Körner verwendete die durchstrichenen Zeichen für die Gerhardschen Atomgewichte:  $\ominus = 12$ ,  $\oplus = 16$ ,  $\otimes = 32$  im Gegensatz zu den Äquivalentgewichten: C = 6, O = 8, S = 16, die damals noch namhafte Chemiker bevorzugten. Als alle Chemiker die Richtigkeit der Gerhardschen Atomgewichte eingesehen hatten, blieben die Striche weg und sind auch hier weggelassen, um die Herstellung dieser Typen zu vermeiden.

R. Anschütz.

<sup>14)</sup> A. 127, 129 [1863].

<sup>15)</sup> A. 141, 241 [1867]; Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 21, 224 [1866].

<sup>16)</sup> A. 139, 134 [1866].



Phenols, den Kresolen, zu beschäftigen. Da die Phenole durch Oxydationsmittel sehr stark angegriffen und zerstört werden, führte er das von ihm aus dem festen Toluidin bereitete Kresol in den Methyläther über und oxydierte diesen Äther mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Anissäure. Die Bedeutung von Körners Methode beruht darin, daß er zeigte, wie man durch Einführung von Methyl in das Phenoxyl eines Alkyl-phenols dieses so gegen Oxydationsmittel schützen kann, daß es sich gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure wie ein Alkyl-benzol verhält.

Ähnlich war der Gedankengang, der Körner veranlaßte auf den Methyläther von Brom-phenol nach der Methode von Kekulé zur Darstellung von Benzoesäure aus Brom-benzol Kohlensäure bei Gegenwart von Natrium einwirken zu lassen; er bekam so eine Methoxy-benzoesäure, die identisch war mit der Säure, die C. Graebe und O. Schultzen<sup>17)</sup> durch Verseifung des Methylesters der Methoxy-benzoesäure zuerst darstellten.

Körner führt dann aus, daß man die den drei Jod-phenolen entsprechenden Brom-phenole bereiten und auf dem beschriebenen Weg in die drei Modifikationen der Anissäure überführen kann, die sich von der Paraoxy-benzoesäure, der Oxy-benzoesäure und der Salicylsäure ableiten. Auf diese Weise gelänge es, die drei Säuren in die entsprechenden drei Reihen der Disubstitutionsprodukte des Benzols einzureihen. Körner schließt den Abschnitt mit dem Satz: „Es ist jetzt bewiesen, daß sich die Oxy-benzoesäure in die Kategorie der Orthoverbindungen einreihet.“

Im Anschluß an die Umwandlung des Brom-phenol-methyläthers in Oxy-benzoesäure beschreibt Körner die Synthese eines neuen, dieser Säure entsprechenden Kresols, dessen Methyläther bei der Einwirkung von Natrium und Jodmethyl auf den Brom-phenol-methyläther entsteht. Dadurch zeigt Körner, daß man die Tollens-Fittigsche Synthese der homologen Alkylbenzole auf die Brom-phenole anwenden kann, wenn man das Brom-phenol zunächst in den Methyläther umwandelt. Den Methyläther des neuen Kresols oxydiert Körner mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Methyl-oxy-benzoesäure und zerlegt ihn mit Jodwasserstoffsäure in Jodmethyl und Kresol. Er schließt diesen Abschnitt mit der Bemerkung, daß man auf diese Weise aus den drei Modifikationen des Brom-phenols drei voneinander verschiedenen Kresole darstellen kann, die untereinander in denselben Beziehungen stehen wie Hydrochinon, Pyrocatechin und Resorcin.

Den Schluß dieser Mitteilung bildet die Beschreibung der Parajod-benzoesäure, die Körner auf folgende Weise erhielt: Er führte das feste Toluidin in Jod-toluol über und oxydierte letzteres mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu Parajod-benzoesäure, deren Natriumsalz, mit Kali verschmolzen, Paraoxy-benzoesäure lieferte.

Auf diese Mitteilung Körners folgt, getrennt durch eine Abhandlung von C. Glaser und Radziszewski: „Sur quelques transformations de l'acide formobenzoiique“<sup>18)</sup> (Phenyl-glykolsäure) in den Bull. Acad. Roy. Belg. als „Note préliminaire“ Körners Abhandlung: „Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique“ (9). In der Einleitung, die er der Beschreibung seiner Versuche vorausschickt, entwickelt Körner den Gedankengang, der zur einer experimentellen Feststellung des chemischen Ortes führen müßte, in folgender Weise: „Nehmen

<sup>17)</sup> A. 142, 350 [1867].

<sup>18)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 158 [1867].

wir bis zum Beweise des Gegenteils an, daß die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig sind. Tatsächlich ist diese Annahme, wenn ihr auch keine Tatsachen widersprechen, noch nicht endgültig bewiesen; allein ich behaupte, daß sie experimentell geprüft werden kann. Nehmen wir ferner an, man könne zeigen, daß die drei bihydroxylierten Derivate des Benzols durch Einführung einer dritten Hydroxylgruppe ein und dasselbe trihydroxylierte Benzol, z. B. das Phloroglocin, liefern würden. Dann ist es klar, daß in diesem trihydroxylierten Produkt die drei OH-Reste die Stellen eins, zwei und vier einnehmen müssen.“

„In der Tat gibt es nur eine einzige Anordnung der drei Hydroxyle, die in sich die drei Fälle der gegenseitigen Stellung der zwei Hydroxyle in den drei Bihydroxyl-Abkömmlingen des Benzols vereinigen kann.“

„Für sämtliche andern Fälle ist die Beweisführung ähnlich, manchmal wird sie schwieriger durchzuführen sein, dann macht sie die Darstellung einer größeren Anzahl neuer Verbindungen notwendig.“

Zur Beschreibung seiner Versuche geht Körner mit dem Satze über: „Obgleich die bis jetzt von mir aufgefundenen Tatsachen die Frage noch nicht endgültig lösen, so führen sie doch, wenn ich mich nicht täusche, zu wichtigen Folgerungen.“

Die Versuche Körners reihen sich an seine Studien über die drei Monojodphenole, aus denen er mit schmelzendem Kali Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin erhalten hatte. Wie früher stellt er eine Tabelle von Substanzen der drei isomeren Reihen zusammen. In diese nahm er außer den drei Jodphenolen und den drei Dioxy-benzolen jetzt auch die kürzlich von Kekulé<sup>19)</sup> aufgefundenen beiden isomeren Phenol-monosulfosäuren auf, von denen die eine, mit Kali verschmolzen, Resorcin, die andere Brenzcatechin geliefert hatte, und das Iso-nitro-phenol.

	Ortho-	Para-	Meta-
$C_6H_4(J).(OH) *$	Orthojod-phenol	Parajod-phenol	Metajod-phenol
$C_6H_4(SO_3H).(OH)$	—	Phenol-parasulfosäure	Phenol-metasulfosäure
$C_6H_4(NO_2).(OH)$	Orthonitro-phenol (Iso-nitro-phenol)	—	—
$C_6H_4(OH).(OH)$	Hydrochinon	Resorcin	Pyrocatechin.

Nunmehr beschreibt Körner in Abschnitt I zunächst die drei Monojodphenole genauer. In Abschnitt II zeigt Körner, daß von den beiden, schon länger bekannten, isomeren Mono-nitro-phenolen, das nicht flüchtige Iso-nitro-phenol ein bei der Oxydation mit chromsaurem Kalium in Chinon übergehendes Amino-phenol liefert; er stellt es daher in die Orthoreihe. Er nitriert die beiden Mononitro-phenole zu demselben Dinitro-phenol und schließt daraus, daß dieses Dinitro-phenol die relative Stellung der „Nitroxyle“ — einen Ausdruck, den Körner bei dieser Gelegenheit prägte — der beiden Mononitro-phenole in sich vereinigt. Er überzeugt sich, daß das von G rieß<sup>20)</sup> aus Pikraminsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure in alkoholischer Lösung erhaltene Dinitro-phenol die gleiche Verbindung ist, die aus den beiden Mononitro-phenolen entsteht. Er schließt daraus, daß die Pikrinsäuren, die man aus allen diesen Nitro-phenolen erhält, identisch sind, und bestätigt dies experimentell. Abschnitt III behandelt Derivate, die gleichzeitig „Nitro-

<sup>19)</sup> Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **24**, 118 [1867].    \*) Vgl. Anm. \*) zu S. 81.

<sup>20)</sup> A. **106**, 123 [1856], **113**, 205 [1860].

oxyl“ und Halogene enthalten. Bei der Untersuchung der Chlor-nitro-phenole unterstützt ihn ein Schüler Kekulé's, Jansen, und ein anderer Student, Brunck, bei den Brom-nitro-phenolen. Zur Darstellung dieser Verbindungen verwendet Körner vier Methoden: 1. Er nitriert die Chlor-, Brom- und Jod-phenole. 2. Umgekehrt läßt er Chlor, Brom oder Jod und Jodsäure auf Nitro-phenole einwirken. 3. Nitro-phenole mit mehreren Nitroxylen reduziert er partiell, diazotiert sie und führt Jod an Stelle der Diazogruppe mit Jodwasserstoffsäure ein. Will er Chlor und Brom einführen, so wendet er die Äther der nitrierten Phenole an. 4. Lassen sich auch aus halogen-substituierten Oxy-benzoesäuren unter Abspaltung von Kohlensäure Halogen-phenole gewinnen. Aber Körner will für den Augenblick auf diese Zersetzungen nicht eingehen.

Über die von ihm mit Jansen dargestellten Chloro-nitro-phenole teilt Körner in dieser Abhandlung nichts mit, wohl aber beschreibt er Brom-nitro- und Jod-nitro-phenole. Die Nitro-phenole und besonders ihre Halogen-Abkömmlinge sind gelb gefärbt, intensiver ist die Färbung der Salze, von denen meist das Kalium-, Natrium-, Barium- und Silbersalz beschrieben sind. Alle neuen Verbindungen sind analysiert, die Mitteilung der Analysen, der optischen und krystallographischen Kennzeichen behält Körner einer ausführlichen Abhandlung vor. Während die in den Abschnitten I und II behandelten Monojodo-phenole, Dioxy-benzole und Nitro-phenole meist schon bekannt waren, enthält Abschnitt III die Beschreibung einer großen Anzahl neuer Substanzen, deren Namen ich anführen will, um damit einen Begriff von dem Umfang der von Körner neben seinen anderen Untersuchungen in Jahresfrist geleisteten Arbeit zu geben.

Im Verein mit Brunck untersuchte Körner folgende Brom-nitro-phenole und Salze:

- Monobromo-orthonitro-phenol, Schmp. 102°. K-, Na-, Ba-, Ag-Salz.
- Monobromo-nitro-phenol, Schmp. 88°. K-, Ba-, Ag-Salz.
- Bibromo-orthonitro-phenol, Schmp. 141°. K-, Ba-, Ag-Salz.
- Nitro-bibromo-phenol, Schmp. 117.5°. K-, Ba-, Ag-Salz.
- Nitro-bromo-orthonitro-phenol, Schmp. 119°. K-Salz.
- Nitro-bromo-nitro-phenol oder Binitro-bromo-phenol, Schmp. 78°. K-Salz.

Ferner stellte Körner folgende Jodo-nitro- und Jodo-bromo-nitro-phenole dar:

- Jodo-orthonitro-phenol, Schmp. 93°. K-, Na-, Ba-, Ag-Salz.
- Jodo-nitro-phenol.
- Bijodo-orthonitro-phenol, Schmp. 156.5°. K-, Na-, Ag-Salz.
- Bijodo-nitro-phenol, Schmp. 98°. K-, Na-, Ag-Salz.
- Jodo-bromo-orthonitro-phenol. K-Salz.
- Jodo-bromo-nitro-phenol, Schmp. 104.2°. K-, Na-, Ba-Salz.
- Jodo-binitro-phenol. K-, Ba-Salz.

Die wichtigsten Ergebnisse seiner Versuche faßt Körner wie folgt zusammen: „Ich habe die Identität zwischen folgenden Verbindungen nachgewiesen:

1. Das Binitro-phenol aus flüchtigem Nitro-phenol ist identisch mit dem aus Orthonitro-phenol.
2. Beim Nitrieren von Phenol erhält man immer dieselbe Pikrinsäure.
3. Das durch Nitrieren von Monobrom-phenol erhaltene Binitro-bromo-phenol ist identisch mit dem durch Nitrieren von Brom-orthonitro-phenol erhaltenen Produkt.

4. Das durch Bromieren von Dinitro-phenol erhaltene Bromo-binitro-phenol ist identisch mit dem Nitro-brom-orthonitro-phenol, dargestellt durch Nitrieren von Brom-orthonitro-phenol.

5. Beim Nitrieren von Dibrom-phenol erhält man ein Nitro-bibromophenol, das identisch ist mit dem durch Einwirkung von Brom auf Nitrophenol erhaltenen Produkt.

6. Das durch Jodieren von Orthonitro-phenol gewonnene Jod-orthonitro-phenol ist identisch mit der Substanz, die man erhält, wenn man das Binitro-phenol halbseitig reduziert, darauf in die Diazoverbindung verwandelt und diese mit Jodwasserstoff zersetzt.“

Diese Identitäten gestatten Körner, folgende, für die Stellung der Substituenten wichtige Schlüsse zu ziehen:

„a) Die beiden Plätze, die die Gruppe  $\text{NO}_2$  im Binitro-phenol einnimmt, sind dieselben, die sie einerseits im Orthonitro-phenol und andererseits im flüchtigen Nitro-phenol einnimmt.

b) Bei der partiellen Reduktion des Binitro-phenols ist es die dem flüchtigen Nitro-phenol entsprechende Gruppe  $\text{NO}_2$ , die sich in die Gruppe  $\text{NH}_2$  verwandelt.

c) Endlich ist es klar, daß in dem flüchtigen Nitro-phenol die Gruppe  $\text{NO}_2$  und das Hydroxyl keine diametral entgegengesetzte oder durch zwei Atome Wasserstoff getrennte Plätze einnehmen. Anders ausgedrückt, die Gruppe  $\text{NO}_2$  befindet sich in Bezug auf das Hydroxyl in einer Stellung, zu der noch eine andere, genau entsprechende vorhanden ist.“

Dem Bericht, den Kekulé der Belgischen Akademie über diese ausgezeichnete Arbeit Körners erstattete, entnehme ich folgende Stelle in deutscher Übersetzung (9):

„Die Arbeit, die Herr Dr. Körner der Klasse vorlegt, berührt, wie mir scheint, eine der interessantesten Fragen. Sie entspringt aus den Theorien, die ich selbst über die Konstitution der aromatischen Substanzen veröffentlicht habe, und kann kurz bezeichnet werden als „die Bestimmung des chemischen Ortes in den Derivaten des Benzols“.

Die vorliegende Arbeit von Herrn Körner gibt keine entscheidende Lösung dieses Problems, das viel schwieriger (plus vaste) ist als alle, die sich die Chemie bis jetzt gestellt hat; aber sie enthält eine große Anzahl neuer Tatsachen, die schon jetzt sehr wichtige Schlüsse ermöglichen. Der Autor verschiebt die eingehende Beschreibung der von ihm dargestellten neuen Substanzen; er will heute nur für seine Entdeckungen Datum nehmen und stellt einen zweiten Teil dieser vorläufigen Mitteilung in Aussicht.

Die Arbeit ist unter meinen Augen ausgeführt worden; ich kann daher versichern, daß alle Versuche nicht nur mit der größten Sorgfalt ausgeführt worden sind, sondern auch in viel umfassenderem Maßstab als man leider die Gewohnheit hat, es zu tun. Die Zusammensetzung fast aller beschriebenen Substanzen ist, obgleich die Mitteilung nichts darüber sagt, durch eine große Anzahl von Analysen festgestellt. Die in der Abhandlung erwähnten Substanzen bilden überdies einen Teil der Sammlung, die Herr Körner in Paris ausgestellt hat, eine Sammlung, die die Aufmerksamkeit der Gelehrten aller Länder erregte und unserem jungen Gelehrten die silberne Medaille eintrug. Das will besagen, daß die ausgestellten Substanzen ganz ausnehmend schön sind.“

Körner schenkte diese Sammlung seinem ihm zum Freund gewordenen Meister, und Kekulé, der bald darauf einem Rufe nach Bonn folgte, reichte sie später in die Präparaten-Sammlung des Chemischen Instituts der Universität Bonn ein, wo sie sich noch befindet.

Körners erster Schüler war, wie ich oben erwähnte, Brunck, den später seine glänzende Laufbahn an die Spitze der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik führte. Bruncks Freund Glaser, damals staatlicher Assistent am Genter Laboratorium, hatte ihn veranlaßt, die Universität Tübingen zu verlassen und seine Studien unter Kekulé in Gent fortzusetzen. In der schönen und treuen Lebensbeschreibung seines Freundes Heinrich Brunck<sup>21)</sup> erzählt uns Glaser über Bruncks Beziehungen zu Körner:

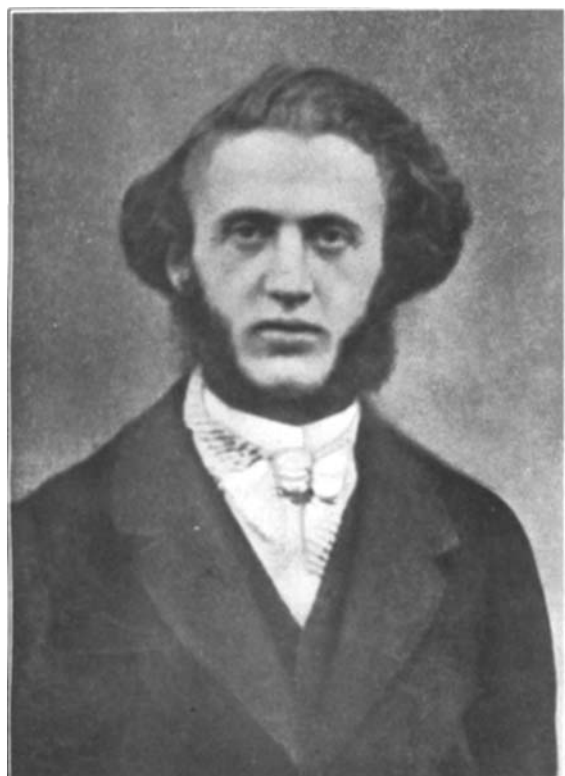
„Brunck arbeitete zunächst präparativ, bis ihm Körner, der mit seinen Ortsbestimmungen in der aromatischen Reihe beschäftigt war, eine Arbeit zuwies, die bei der großen Krystallisationsfähigkeit der substituierten Phenole sichere Ergebnisse in Aussicht stellte. Diese Brunck zugewiesene Arbeit war die Bromierung der beiden isomeren Nitro-phenole und deren mono- und disubstituierten Verbindungen, sowie einiger Salze dieser Derivate. Für den Fortgang dieser Arbeit interessierte sich Körner, der seinen Arbeitsplatz im gleichen Raum des Genter Universitätslaboratorium hatte und durch seine präparative Geschicklichkeit dem Freunde ein hilfreicher Lehrer war.“

Aus jener Zeit stammt ein photographisches Gruppenbild von Kekulé, seinen Assistenten, darunter Körner, und einigen älteren Genter Praktikanten. Mein verehrter Freund Glaser hatte die Güte, das in seinem Besitze befindliche Exemplar dieses Bildes auf meinen Wunsch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zu leihen, der ich eine Neuaufnahme verdanke. Das dieser Schrift beigegebene Brustbild Körners ließ ich durch den fachkundigen Bonner Photographen Alard Stütting dem Genter Sammelbild entnehmen; es zeigt uns Körner in dem Alter, in dem er die Idee zur absoluten Ortsbestimmung der Benzol-Substitutionsprodukte faßte, die zu so wichtigen Ergebnissen führen sollte.

Der Verkehr der Assistenten und älteren Studierenden im Genter Laboratorium untereinander und mit Kekulé war kollegialisch und ungezwungen, wie es Kekulé's heiterer, überlegener Art entsprach. Körner ließ auch in Gent seinem Mutwillen die Zügel schießen. „Oft genug“, schrieb mir Glaser, „hatte ich unter seinen kleinen Bosheiten zu leiden.“ Mit Kekulé erlaubte er sich damals folgenden Scherz, den er mir erzählte. Ich gebe Körner das Wort:

„Ich hatte als Privatassistent die Vorlesungsversuche vorzubereiten. Als Kekulé über die Erdalkalien zu sprechen hatte, sagte er zu mir: ‚Körner, bereiten Sie ein großartiges Feuerwerk vor. Das Laboratorium braucht mehr Geld. Es muß über die Vorlesungen etwas in die Zeitungen kommen, damit die Mittel des Ministeriums reichlicher fließen.‘ Ich antworte ihm — wir sprachen damals stets französisch — ‚Monsieur sera servi‘. Als das Feuerwerk in einer der nächsten Vorlesungen abbrannte, intonierte die größte Genter Straßenorgel, die ich ohne Kekulé's Vorwissen im Vorbereitungszimmer neben dem Hörsaal aufgestellt hatte, die belgische Nationalhymne. Kekulé entfiel vor Erstaunen die Kreide, die Zuhörer jubelten, und es kam in die Zeitungen.“

<sup>21)</sup> B. 46, 353—389 [1913].



## In Palermo.

Als sich Kekulé anschickte, einem ehrenvollen Ruf folgend, von Gent nach Bonn 1867 überzusiedeln, hoffte Körner darauf, auch am Bonner Institut sein Assistent zu werden. Beide hatten sich noch im Sommer 1867 das im Rohbau der Vollendung entgegengehende Bonner Institut angesehen, als Körner im Spätherbst an Gelenk-Rheumatismus schwer erkrankte. Sein Arzt riet ihm den Winter im Süden zuzubringen. Bei Körners sehr bescheidenen Mitteln war er glücklich, als er, wohl durch Kekulé's Vermittlung, bei Cannizzaro eine Assistentur erhielt, der damals den Lehrstuhl der Chemie an der Universität in Palermo inne hatte. Ende Dezember 1867 kam Körner bei Cannizzaro an, der ihn mit väterlicher Güte aufnahm. Von da an blieb Körner in Italien, das ihm zur zweiten Heimat geworden ist.

So kam es wohl, daß Körner seine als vorläufige Mitteilung (Note préliminaire) in den Berichten der Belgischen Akademie erschienene Abhandlung: „Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique“ (9) nicht ausführlich mit den analytischen Belegen, den optischen und krystallographischen Bestimmungen für Liebigs Annalen ausarbeitete. Es erschien nur ein Bericht über die belgische Veröffentlichung in Liebigs Jahresbericht<sup>22)</sup> und in der von Kekulé 1858 mitbegründeten Zeitschrift für Chemie<sup>23)</sup>. Allein die Berichterstatter ließen das Beste, die theoretische Einleitung, weg, in der Körner, wie wir sahen, seine Idee der absoluten Ortsbestimmung an dem fingierten Beispiel der Umwandlung der drei isomeren Dioxy-benzole in ein und dasselbe Trioxy-benzol dargelegt hatte. Erst sieben Jahre später bewies Körner, was man durch die Verallgemeinerung dieser Betrachtung leisten kann. Zunächst beachteten die deutschen Chemiker seine Idee nicht, und auch von den französischen Chemikern erwähnte sie damals keiner, obgleich Körners belgische Abhandlung, eingeleitet durch einige lobende Sätze aus dem von Kekulé der belgischen Akademie darüber erstatteten Bericht, fast wortgetreue Aufnahme in der in Deutschland kaum bekannten Zeitschrift „L'Institut“<sup>24)</sup> fand.

In Palermos heißem Klima genas Körner von seinem Gelenk-Rheumatismus. Rasch eignete er sich die italienische Sprache an und nahm seine chemischen Versuche wieder auf. Die erste Mitteilung Körners aus Cannizzaros Laboratorium erschien im Frühjahr 1869 in dem Journal der Akademie von Palermo, einer in Deutschland nahezu unbekanntem Zeitschrift; sie berichtet über eine „Synthèse d'une base isomère à la Toluidine“ in französischer Sprache, ein Auszug findet sich zuerst in den Comptes rendus (10). Die von Körner nunmehr gelöste Aufgabe hatte er sich bereits in der Abhandlung gestellt, in der er die Synthese der Jod-benzoensäure, vom festen Toluidin ausgehend, beschrieb (8). Er versuchte damals vergeblich, das Jod-toluol aus festem Toluidin zu nitrieren, da dabei immer freies Jod auftritt. Er knüpft daran die Bemerkung, daß ein Jod-nitro-toluol großes Interesse beansprucht haben würde, weil man daraus durch Reduktion der NO<sub>2</sub>-Gruppe und Rückwärts-Substitution des Jodes ein neues Toluidin hätte erhalten müssen. Die ihm bei diesem Versuch entgegengetretene Schwierigkeit vermeidet Körner, indem

<sup>22)</sup> Liebigs Jahresbericht, 1867, S. 615—620.

<sup>23)</sup> Ztschr. f. Chemie [N. F.] 4, 322 [1868].

<sup>24)</sup> L'Institut, Journal universel des sciences et des sociétés savantes en France et à l'Etranger, I<sup>ère</sup> Section: Sciences mathématiques, physiques et naturelles 36, 59—63 [1868].

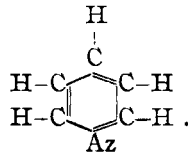
er aus dem festen Toluidin das feste Brom-toluol bereitet, das er mit Salpetersäure in ein Brom-nitro-toluol — Sdp. 126° unter 4.5 mm, 130° unter 6 mm — umwandelt. Durch Reduktion des Brom-nitro-toluols mit Zinnchlorür entsteht ein Brom-toluidin und daraus mit Natrium-amalgam ein neues flüssiges Toluidin, das er für identisch hält mit dem von Rosenstiehl<sup>25)</sup> bei der Reduktion des Gemisches der Nitro-toluole neben dem festen Toluidin isolierten isomeren Pseudotoluidin.

Dieselbe Aufgabe hatten übrigens damals H. Hübner und O. Wallach<sup>26)</sup>, vom festen, durch Bromieren von Toluol dargestellten Brom-toluol ausgehend, angegriffen.

Eine Fortsetzung dieser Arbeit: „Sur la constitution de la Pseudotoluidine“ erschien bald darauf in den Berichten der Pariser Akademie (11), in der Körner die Umwandlung seines neuen Toluidins in Jod-toluol, Jod-benzoesäure usw. beschreibt.

Viel wichtiger als diese Versuche ist eine Idee über die Konstitution des Pyridins von Körner, damals in einem offenen, in dem Journal der Akademie von Palermo erschienenen Brief vom 20. April 1869 an Cannizzaro mitgeteilt. Er ist in Deutschland zuerst durch Gustav Schultz<sup>27)</sup> bekannt geworden und hat folgenden Wortlaut:

„L'isomérisie qui existe entre l'aniline et la picoline est complètement inexplicquée jusqu'ici. Qu'il me soit permis de représenter ici au moyen d'une formule une idée que je m'avais faite sur la constitution de la pyridine et qui ne me paraît pas sans intérêt. Voici cette formule:



„Non seulement cette manière de voir rend compte de la transformation de la naphthaline en pyridine, observée par M. Perkin<sup>28)</sup>, et de la préparation de cette base par déshydratation du nitrate d'amyle réalisée par MM. Chapman et Smith<sup>29)</sup>, mais elle explique aussi pourquoi cette série commence par un terme à cinq atomes de carbone.“

Unabhängig von Körner stellte etwas später James Dewar in einer Abhandlung „On the oxydation products of picoline“<sup>30)</sup> dieselbe Strukturformel für Pyridin und eine Formel für Chinolin auf, die Formeln dieser Basen mit denen von Benzol, Naphthalin und Anthracen vergleichend:

Benzol	Naphthalin	Anthracen	Pyridin	Chinolin
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	NCH	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>

Dewar hatte im Jahre 1867 in Kekulé's Laboratorium in Gent Aufnahme gefunden und Körner dort kennen gelernt, dem er auch späterhin freundschaftlich verbunden blieb.

<sup>25)</sup> C. r. **67**, 45, 398 [1868]; Ztschr. f. Chemie [N. F.] **4**, 557, 666 [1868].

<sup>26)</sup> Ztschr. f. Chemie [N. F.] **5**, 22, 93, 138, 499, 530 [1869]; A. **154**, 293 [1870].

<sup>27)</sup> Die Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., I 427 [1886].

<sup>28)</sup> A. **137**, 359. <sup>29)</sup> A. Suppl. **6**, 329 [1868].

<sup>30)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinb. **7**, 192 [6. Juni 1870]; On the oxydation products of Picolin; Ztschr. f. Chemie [N. F.] **7**, 116 [1871].



Während die Arbeit über ein neues Toluidin nur eine Fortsetzung früherer Versuche war, hatte Körner in Palermo einen Weg ermittelt, um das Grundproblem der Benzol-Theorie: die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols, experimentell zu beweisen. Man kann sich denken, daß Cannizzaro diese Ergebnisse der Versuche seines Assistenten mit gespannter Aufmerksamkeit verfolgte. Er drängte Körner dazu, seine Versuche im Journal der Akademie von Palermo zu veröffentlichen, wie aus dem Bericht Cannizzaros hervorgeht, der die Abhandlung Körners: *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche* (12) einleitet. Cannizzaro wies auf die Bedeutung der seitherigen Arbeiten Körners auf diesem Gebiete und darauf hin, daß auch von anderer Seite, der Schule von Baeyer, über diese Probleme gearbeitet werde. Es wäre daher von Körner unklug gewesen, die bis jetzt erhaltenen Ergebnisse nicht zu veröffentlichen. Er habe Körner gedrängt, die Veröffentlichung seiner Abhandlung zu beschleunigen, und ihm geraten, dem experimentellen Teil die Benzol-Theorie Kekulé's vorzuschicken, die bis jetzt in keinem italienischen Buche eingehend behandelt worden sei. Er glaube daher, daß Körners Abhandlung nicht nur für den Fortschritt der Wissenschaft, sondern auch für den Fortschritt des chemischen Unterrichts in Italien Nutzen bringen werde<sup>31)</sup>.

Auf diesen Bericht Cannizzaros folgt Körners in acht Abschnitte eingeteilte Abhandlung, von denen der zweite Abschnitt von hervorragender Bedeutung ist<sup>32)</sup>. Der erste Abschnitt legt, Cannizzaros Aufforderung entsprechend, Kekulé's Theorie über die Konstitution der aromatischen Substanzen dar. In der Anordnung des Stoffes schließt sich Körner an Kekulé's Abhandlungen in den Berichten der Chemischen Gesellschaft von Paris und in Liebig's Annalen an. Aber die Beispiele der aromatischen Verbindungen sind vermehrt und ihr Bau mit musterhafter Klarheit durch ausführliche Strukturformeln veranschaulicht. Besonders eingehend behandelt Körner die Isomerie-Erscheinungen, deren Erklärung das Hauptverdienst der Kekulé'schen Benzol-Theorie ist. Die Isomerie ist auf zwei verschiedene Umstände zurückzuführen: erstens die isomeren Substanzen enthalten Seitenketten von verschiedener Zusammensetzung, zweitens die Isomerie beruht auf der verschiedenen gegenseitigen Stellung der Seitenketten von identischer Zusammensetzung. Die zweite Art bietet ein weit größeres Interesse als die erste Art und tritt zutage bei Verbindungen, die man als Bisubstitutionsprodukte auffassen kann. Zur Unterscheidung der drei Reihen isomerer Bisubstitutionsprodukte verwendete Körner seit seiner Abhandlung: „Über die Synthese des Resorcins“ die Ausdrücke Ortho, Meta und Para und zwar Ortho für die dem Hydrochinon entsprechende Reihe, deren Glieder meistens durch direkte Einwirkung der Substituenten entstehen; Para für die Reihe, der das Resorcin angehört, sowie die seit vielen Jahren von Arppe

<sup>31)</sup> Der die Abhandlung Körners einleitende, von Cannizzaro der Akademie zu Palermo erstattete Bericht ist in der zur Feier von Körners 50-jährigem Doktor-Jubiläum herausgegebenen Festschrift abgedruckt, vergl. S. 107.

<sup>32)</sup> Eine deutsche Übersetzung der beiden ersten Abschnitte findet man in Ostwald's Klassikern, Nr. 174: „Über die Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen. Vier Abhandlungen von Wilhelm Körner. Aus dem Französischen und Italienischen übersetzt und herausgegeben von G. Bruni in Padua und B. L. Vanzetti in Mailand“, S. 9—43.

Paranitranilin genannte Verbindung; Meta für die Reihe des Brenzcatechins hauptsächlich, um den Namen Iso-Derivate zu vermeiden, der zu Mißverständnissen Anlaß geben könnte.

Der zweite Abschnitt: „Beweis für die Gleichheit der sechs Wasserstoffatome des Benzols“ wird durch eine kritische Betrachtung über Graebes<sup>33)</sup> und Baeyers<sup>34)</sup> Ansichten von der Konstitution der drei Phthalsäuren eingeleitet: „Über die Strukturformel des Naphthalins von Dewar<sup>35)</sup> und Erlenmeyer sen.“<sup>36)</sup>, auf die Graebe die 1.2-Stellung der Phthalsäure zurückführt, stellt Körner zwei neue Strukturformeln für das Naphthalin auf, nach der einen bildet sich bei der Oxydation einmal des einen, dann des anderen Sechsrings 1.3-Phthalsäure, nach der anderen 1.4-Phthalsäure. Mit Recht hält er auch die Mesitylen-Formel Baeyers noch nicht für streng experimentell erwiesen. Die Annahme, daß die zwei Sauerstoffatome im Chinon und folglich die zwei Hydroxyle in dem Hydrochinon sich nebeneinander befinden, sei nicht berechtigt. Die Frage der chemischen Stellung in den aromatischen Reihen sei also noch zu lösen.

Die erste fundamentale Frage bei der Feststellung des chemischen Ortes in den aromatischen Verbindungen ist die Gleichheit der sechs Wasserstoffstellen im Benzol. Kekulé hat das als einfachste Hypothese angenommen, und Körner kann es jetzt experimentell beweisen.

Die drei Oxy-benzoessäuren  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix}$  geben durch Abspaltung von Kohlensäure dasselbe Phenol. Ersetzt man die Phenol-Hydroxyle durch Chlor, so erhält man drei isomere Monochlor-benzoessäuren, die, mit Natriumamalgam behandelt, nach Beilstein<sup>37)</sup> dieselbe Benzoensäure liefern. Bezeichnet man mit  $H_w$  die von dem Hydroxyl des Phenols eingenommene Stellung, die sich in den drei Oxy-benzoessäuren als identisch erwiesen hat, und mit  $H_x, H_y, H_z^*$  die drei vom „Ameisensäure-Radikal“ (Carboxyl) in den drei Säuren eingenommene Stellung, so wird

$$H_x = H_y = H_z$$

sein. Da die Oxy-benzoensäure  $C_6H_4 < \begin{matrix} OH_w \\ C_yOOH \end{matrix}$  aus Orthobromphenol von Körner synthetisch erhalten (8), in die Reihe der Ortho-Derivate gehört, so stehen die substituierenden Gruppen aller anderen Derivate dieser Reihe an den Stellen  $H_w$  und  $H_y$ .

Das Nitranilin von Arppe,  $C_6H_4 < \begin{matrix} N_w H_2 \\ N_y O_2 \end{matrix}$ , das zu derselben Reihe gehört, kann sowohl in  $C_6H_4 < \begin{matrix} Br_w \\ Cl_y \end{matrix}$  als in  $C_6H_4 < \begin{matrix} Cl_w \\ Br_y \end{matrix}$  umgewandelt werden, da die zwei Produkte identisch sind, ist  $H_w$  und  $H_y$  gleichwertig und folglich

$$H_w = H_x = H_y = H_z.$$

<sup>33)</sup> A. 149, 25 [Heft I, 14. Januar 1869].

<sup>34)</sup> A. 140, 306 [Heft III vom 5. Januar 1867].

<sup>35)</sup> Proc. Roy. Soc. Edinb. 7, 192 [6. Juni 1870].

<sup>36)</sup> A. 137, 346 (Anm.) [Heft III vom 10. März 1866].

<sup>37)</sup> A. 128, 272 [1863], 132, 321 [1864].

\*) Körner setzte die Indices oben an die Zeichen der Elemente:  $H^x, H^y, H^z, H^w$ . Später hat man gewöhnlich die Indices unten an die Zeichen der Elemente gesetzt, wie es hier geschehen ist.

Das flüchtige Nitro-phenol, das Körner in Brenzcatechin verwandeln konnte, gehört zur Meta-Reihe und kann durch die Formel  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} O_w H \\ N_x O_2 \end{smallmatrix}$  ausgedrückt werden.

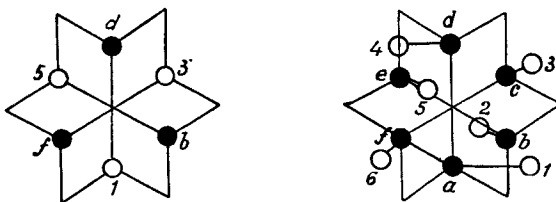
In diesem Körper kann man als Ersatz von zwei Wasserstoffatomen ein Bromatom und anderes Nitroxyl einführen und erhält so ein Produkt, das identisch ist mit dem Dinitro-brom-phenol aus Metabrom-phenol  $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} O_w H \\ Br_x \end{smallmatrix}$  (9). Man muß daher annehmen, daß die gleichen Elemente in beiden Substanzen identische und gleichwertige Stellungen einnehmen. Daraus geht hervor, daß es in dem flüchtigen Nitro-phenol zwei Stellen  $H_x$  und  $H_{x'}$  gibt, die gleichwertig und außerdem zueinander, dem Hydroxyl gegenüber, symmetrisch sind, und daß eine dieser Stellen von der  $NO_2$ -Gruppe besetzt ist. Demgemäß ist die Gleichwertigkeit von fünf Stellen nachgewiesen, nämlich

$$H_w = H_x = H_{x'} = H_y = H_z.$$

Denkt man sich die Ebene durch die Stelle des Hydroxyls, senkrecht auf die Gerade, die die beiden symmetrischen Stellen  $H_x$  und  $H_{x'}$  verbindet, so muß diese Ebene die Molekel unbedingt in zwei gleiche und symmetrische Teile teilen. Wenn die sechste Stelle einen von den fünf anderen verschiedenen Wert besäße, so würde eine Störung in der Symmetrie und folglich in den Stellungen  $H_x$  und  $H_{x'}$  eintreten. Man kann somit schließen, daß die sechs von Wasserstoff in der Benzol-Molekel besetzten Stellen gleichwertig sind.

„Dieser Schluß“, sagt Körner, „ist ein Ergebnis direkter Versuche, und trotzdem letztere von der Theorie von Kekulé ausgehen, ist er von dieser unabhängig, wie von jeder anderen Hypothese über die Konstitution der aromatischen Körper im allgemeinen und insbesondere des Benzols“.

Da bis jetzt stets nur drei Isomere eines Disubstitutionsproduktes des Benzols aufgefunden worden sind, während Kekulé's Benzol-Formel vier Isomere voraussehen läßt, worauf schon Baeyer<sup>38)</sup> hingewiesen hat, so ersetzt sie Körner durch ein Formelbild, das sich den Formeln von Claus<sup>39)</sup> und Ladenburg<sup>40)</sup> nähert, insofern es wie diese annimmt, daß jedes Kohlenstoffatom mit drei anderen in direkter Bindung sei:



„Diese Anordnung, die aus den zwei Figuren hervorgeht, setzt voraus, daß die zwölf Atome sich in vier untereinander parallelen Ebenen befinden: In jeder der zwei äußeren Ebenen befinden sich drei Wasserstoffatome

<sup>38)</sup> Ztschr. f. Chemie [N. F.] 4, 140 [1868].

<sup>39)</sup> Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik, Freiburg 1866, S. 208 ff.

<sup>40)</sup> B. 2, 140 [1869].

1, 3, 5 und 2, 4, 6, in jeder der mittleren Ebenen drei Kohlenstoffatome a, c, e und b, d, f. Sie bildet die größtmögliche Symmetrie, führt zu einer vollständigen Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome und zu drei Isomeriefällen für die disubstituierten Produkte, erfordert aber, um die Bildung der Additionsprodukte zu erklären, noch die Hypothese, daß zwei Kohlenstoffatome, die miteinander direkt durch eine einzige Valenz eines jeden verknüpft sind, durch Einwirkung von Brom usw. getrennt werden können, wenn sie überdies durch vier andere Kohlenstoffatome gebunden sind.“

Körner hatte alle Ursache, Cannizzaro für sein freundschaftliches Drängen auf Veröffentlichung dieser Abhandlung dankbar zu sein. Denn Ladenburg, mit Körner 1867 zusammen in Gent, hatte ebenfalls begonnen, sich dem Benzol-Problem zuzuwenden, und entwickelte in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 24. Mai 1869 am Schlusse seiner Mitteilung: „Über Benzol-Formeln“ ganz ähnliche Ideen zum Nachweis der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols wie Körner, der Ladenburgs Abhandlung noch nicht kannte, als er seine eigene am 13. Juni 1869 der Akademie von Palermo einreichte.

Die sechs anderen Abschnitte der Körnerschen Abhandlung enthalten eine Reihe wertvoller Beobachtungen. Ich begnüge mich damit, die Überschriften, ins Deutsche übertragen, anzuführen:

- III. Über die Konstitution des Pseudo-toluidins (auch in den Compt. rend. veröffentlicht und weiter oben bereits von mir besprochen).
- IV. Wirkung von Brom auf Toluol.
- V. Wirkung von Cyankalium auf anisol-parasulfosaures Kalium.
- VI. Über zwei Nitro-phenol-sulfosäuren.
- VII. Über Jod-phenol-parasulfosäure; mit E. Paternò (drei Jahre später in der mittlerweile gegründeten Gazzetta chim. Ital. wieder veröffentlicht).
- VIII. Beobachtungen über Kresol verschiedenen Ursprungs; mit O. Simoncini.

In Mailand<sup>41)</sup>.

Im Jahre 1870 ist in Mailand die „Scuola Superiora di Agricoltura“ gegründet worden. Als Lehrer berief man den Landwirtschaftler Gaetano Cantoni, der sich einen großen Namen gemacht hatte; Angelo Pavesi für Agriculturchemie, er studierte in Heidelberg zu der Zeit, in der Kekulé dort Privatdozent war; Conalia für Zoologie; Ardissonne für Botanik und andere für andere Fächer. Der Vorstand der neuen Schule mit seinem Präsidenten Francesco Brioschi war der Meinung, daß ein gründlicher Unter-

<sup>41)</sup> Um über Körners Wirksamkeit in Mailand berichten zu können, wendete ich mich um Rat an den einen der beiden Herausgeber von Körners vier klassischen Abhandlungen in Ostwalds Klassikern, Heft 174, Hrn. Kollegen Dr. Giuseppe Bruni, Professor der allgemeinen und anorganischen Chemie am Polytechnikum in Mailand, mit Lehraufträgen für diese Fächer an der Landwirtschaftlichen Hochschule und der dort neugeschaffenen Universität. Hr. Bruni hatte daraufhin die große Güte, mir einen Sonderabdruck des von Angelo Menozzi, einem treuen Mitarbeiter und Freund Körners, am 29. April 1925 vor der Società di Chimica Industriale gehaltenen Nachrufs auf seinen großen Meister zu übersenden. Die Angaben über Körners Berufung, Stellung und Auszeichnungen habe ich daher Menozzis Gedächtniswerk entnehmen können.

richt in organischer Chemie für das Verständnis der Pflanzen- und der Tier-Physiologie notwendig sei. Brioschi wandte sich an Cannizzaro mit der Bitte, ihm einen tüchtigen Lehrer für dieses Fach zu empfehlen, und Cannizzaro antwortete: „Nehmt Körner, er ist ein junger Chemiker von großem Wert, reich an Ideen, dabei ein gewandter und unermüdlicher Arbeiter“.

Körner bekam den Ruf und lehrte von 1870 an fast ein halbes Jahrhundert die organische Experimentalchemie mit glänzendem Erfolg an der Höheren Landwirtschaftlichen Schule in Mailand.

In einem früheren Klostergebäude richtete er sein Laboratorium ein und rüstete es mit einer Apparatur aus, die es ihm gestattete, organische Präparate auch in größerem Maßstabe herzustellen. Frei von den Sorgen um des Lebens Notdurft, wandte er sich der großen Aufgabe der Bestimmung des chemischen Ortes der Substituenten in den Benzol-Derivaten zu.

Zunächst veröffentlichte Körner die Ergebnisse einiger noch in Palermo ausgeführten Arbeiten in der 1871 gegründeten *Gazzetta chimica Italiana*, von denen zwei Teile der großen, in dem Journal der Akademie von Palermo erschienenen Abhandlung: „Tatsachen zur Bestimmung des chemischen Ortes bei den aromatischen Substanzen“ bildeten: Über zwei isomere Nitro-phenol-sulfosäuren (12, 14), und mit E. Paternò: Über Jodbenzol-parasulfosäure (12, 15). Dazu kam eine ebenfalls in Palermo im Verein mit Cannizzaro unternommene Untersuchung: Über den Anisalkohol und den Methyl-salicylalkohol (13).

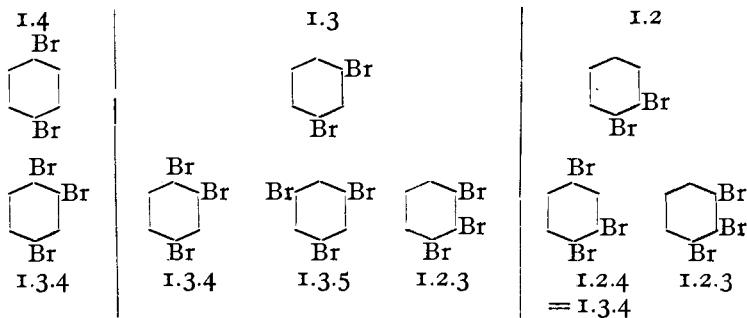
Zwei Jahre später hatte Körner das Ortsbestimmungs-Problem nach seiner schon 1867 ausgesprochenen Idee endgültig gelöst und veröffentlichte ein gewaltiges Beweismaterial in seiner berühmtesten Abhandlung<sup>42)</sup>: Untersuchungen über die Isomerie der sogenannten aromatischen Verbindungen mit sechs Atomen Kohlenstoff (16).

Einleitend erinnert Körner an seine bereits 1869 begründeten Einwände gegen die Beweisführung für die 1.2-Stellung der Phthalsäure und die 1.3-Stellung der Isophthalsäure (12). Allein selbst angenommen, die Konstitution der Phthalsäure, des Mesitylens, der Isophthalsäure und folglich der Terephthalsäure sei wirklich die von Graebe und von Baeyer aus ihren Untersuchungen abgeleitete, so könne man davon für die Ermittlung der Konstitution der anderen Benzol-Substitutionsprodukte keinen Gebrauch machen, weil die Übergänge fehlten. Seine Idee der Ortsbestimmung, die sicher zur Lösung führe, und die er früher am Beispiel der drei isomeren Dioxy-benzole erläutert hatte, drückt er jetzt verallgemeinert folgendermaßen aus: Überführung der isomeren Disubstitutionsprodukte in die ebenfalls isomeren Trisubstitutionsprodukte. Für seine Versuche verwendete er jedoch nicht die Di- und Trioxy-benzole, sondern weil man bei diesen den kleinsten experimentellen Schwierigkeiten begegnet, die drei isomeren Dibrom-benzole, die drei isomeren Tribrom-benzole und die sechs isomeren Dibrom-mononitro-benzole. Ich lasse seine gewaltige Darlegung in deutscher Übersetzung folgen:

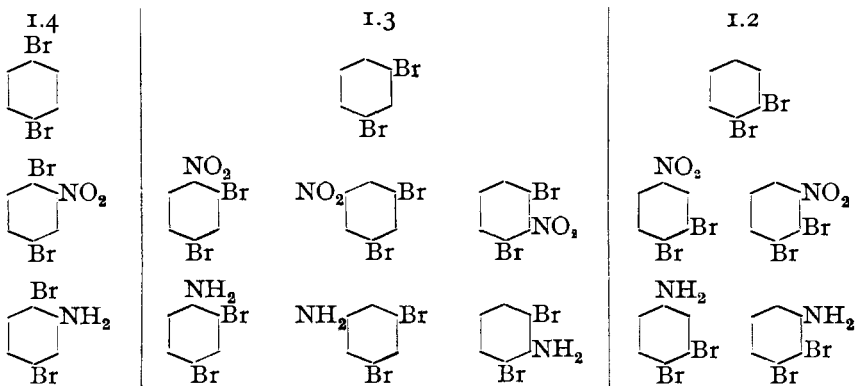
„Nimmt man die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoff-Stellen des Benzols als bewiesen an (12), so genügt es, mittels der oben genannten Verbindungen eine beliebige, vollständige Reihe trisubstituierter Produkte darzu-

<sup>42)</sup> Ein sorgfältiger, genauer Bericht darüber findet sich, von A. Laubenheimer erstattet, in Liebigs Jahresbericht 1875, S. 299—366, in dem jedoch Laubenheimer, abweichend von Körner, die 1.2-Derivate als Ortho-, die 1.3- als Meta-, die 1.4- als Para-Derivate bezeichnet, wie es damals in Deutschland bereits allgemein üblich war.

stellen und ihre gegenseitigen Beziehungen zu ermitteln, um so notwendig eine unanfechtbare Lösung zu erreichen. Und tatsächlich, wenn man die drei möglichen Tribrom-benzole, immer von den bibromierten Benzolen ausgehend, darstellt und für jedes der ersteren untersucht, aus wie vielen und aus welchen der letzteren es erhalten werden kann, oder wenn umgekehrt für jedes der letzteren geprüft wird, wie viele und welche der ersteren aus ihm herkommen können, so wird man die Aufgabe in unmittelbarer und endgültiger Weise gelöst haben, sowohl für die Bi- als auch für die Tribrom-benzole und ebensogut für sämtliche mit ihnen genetisch verbundenen Substanzen. Dies geht aus folgender Übersicht hervor:



„In ganz analoger Weise sind sechs ganz verschiedene Modifikationen des bibromierten Anilins und somit auch sechs Nitro-bibrom-benzole möglich, die nach folgendem Schema mit den drei Bibrom-benzolen verknüpft sind:



„Es folgt ohne weiteres daraus, daß diejenige Modifikation des bibromierten Benzols, die fähig ist, sämtliche drei Tribrom-benzole oder drei Mononitro-Derivate zu liefern, und die andererseits aus drei bibromierten Anilinen durch Rückwärts-Substitution des  $\text{NH}_2$ -Restes entstehen kann, notwendiger Weise die Stellung 1.3 besitzt.

„Die Modifikation 1.2 kann nur zwei Modifikationen Tribrom-benzol und zwei Mononitro-Derivate liefern, sie wird nur aus zwei Bibrom-anilinen mittels Ersatz des Ammoniak-Restes durch H entstehen können.

„Die Modifikation 1.4 dagegen wird man nur aus einem Bibrom-anilin gewinnen und aus ihm nur ein einziges Tribrom-benzol und ein einziges

Mononitro-brom-benzol bereiten können. Deshalb habe ich die ausführliche Untersuchung der aus den gut bekannten drei Nitranilinen erhaltenen nitrierten Produkte der Bibrom-benzole unternommen; andererseits suchte ich, nach den verschiedenartigsten Methoden, bibromierte Aniline zu gewinnen; dann führte ich sie unter Ersatz der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Wasserstoff oder Brom in Bi- und Tribrom-benzole über und erhielt so das dritte, bis jetzt unbekannte Tribrom-benzol. Da es mir endlich gelungen ist, das Tribrom-benzol von Mitscherlich<sup>43)</sup> aus sämtlichen drei Bibrom-benzolen zu gewinnen, während das von mir neu aufgefundene nur aus zwei und das von Meyer<sup>44)</sup> aus einem einzigen, nämlich dem Para-bibrom-benzol erhalten werden konnten, so folgt daraus in unzweideutiger Weise erstens, daß in Bezug auf die Orte der ersetzten Wasserstoffatome

das Tribrom-benzol von Mitscherlich mit 1.3.4,  
 das von mir aufgefundene ..... mit 1.2.3,  
 das von Meyer ..... mit 1.3.5

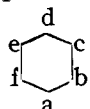
dargestellt werden kann.

„Zweitens, daß in bisubstituierten Derivaten die Substituenten bei den von mir als Paraderivaten — die dem gewöhnlichen Binitro-benzol und dem Resorcin entsprechen — die Orte 1.3, bei den Metaderivaten — mit Brenzcatechin als Anfang — 1.2, und bei den Orthoderivaten — mit Hydrochinon als Haupt — 1.4 einnehmen“.

Diesem schon 1866 von Körner gemachten Vorschlag<sup>45)</sup> haben sich die Chemiker nicht angeschlossen, sondern zuerst bei den isomeren Phthalsäuren die 1.2- als Ortho-, die 1.3- als Meta- und die 1.4- als Para-Disubstitutionsprodukt bezeichnet. Körner bedauerte die dadurch entstandene Verwirrung, hielt aber an seiner ursprünglichen Ansicht fest. Bis die Stellung der Substituenten ermittelt sei, solle man die Vorsilben Ortho, Meta und Para in ihrem ursprünglichen Sinne gebrauchen, um sie dann wegzulassen und durch die Zahlen 1.2, 1.3 und 1.4 zu ersetzen.

An dieser Stelle gehe ich auf einen Ausspruch von Ladenburg ein, der sich findet in der Anmerkung 12 zu den von ihm in Ostwalds Klassikern herausgegebenen beiden berühmten Abhandlungen von August Kekulé: „Über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“ und „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ (Nr. 145). Ich setze die Stelle aus Kekulé's Abhandlung hierher und lasse darauf Ladenburgs Bemerkung folgen.

Nachdem Kekulé vorher die Zahl der möglichen Brom-Substitutionsprodukte erörtert hat, sagt er (Nr. 145, S. 54): „Sind dagegen drei Wasserstoffatome — durch verschiedene Elemente oder Seitenketten — ersetzt, so wird die Anzahl der möglichen Modifikationen größer usw. Für das Bibrom-nitro-benzol z. B. hätte man die folgenden Fälle:



1. für a b c .....  $\text{C}_6\text{H}_3\text{BrBr}(\text{NO}_2)^*$   
 $\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NO}_2)\text{Br}$ ,
2. für a b d<sup>46)</sup> .....  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{HBr}_2$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrH}(\text{NO}_2)\text{Br}$ ,  
 $\text{C}_6\text{H}_2\text{BrHBr}(\text{NO}_2)$ ,
3. für a c e .....  $\text{C}_6\text{HBrHBrH}(\text{NO}_2)''$ .

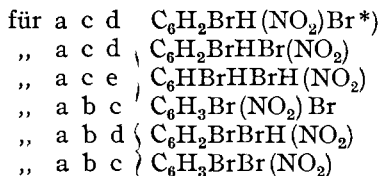
<sup>43)</sup> Pogg. Ann. **35**, 374 [1835]. <sup>44)</sup> A. **165**, 173 [1872]. <sup>45)</sup> C. r. **63**, 564 [1866].

<sup>46)</sup> statt „a b d“ sollte es „a c d“ heißen. \*) vergl. Anm. \*) zu S. 81.

Dazu bemerkt Ladenburg (Nr. 145, S. 89):

„12. Zu S. 54. Körner hat diese Überlegungen später benutzt und darauf seine Methode der Ortsbestimmung gegründet. Der erste Gedanke dazu rührt also von Kekulé und nicht von Körner her.“

Dem kann ich nicht beistimmen. Ersetzt man in dem Benzol-Schema Körners bei seiner Ableitung der isomeren Dibrom-nitro-benzole die Zahlen durch die von Kekulé verwendeten Buchstaben, so erhält man folgende Schemata:



Kekulé's Zusammenstellung der möglichen isomeren Dibrom-nitro-benzole enthält den Gedanken der Ortsbestimmung deshalb nicht, weil er nicht die bei unveränderter Stellung der Bromatome möglichen Dibrom-nitro-benzole, wie dies Körner ausführt, zusammenstellt, sondern die Bromatome und die  $NO_2$ -Gruppe in den beiden ersten und in den drei darauffolgenden Schemata miteinander wechseln läßt.

Nach dieser Abschweifung nehme ich die Besprechung der Ergebnisse von Körners Arbeit wieder auf, bei der er vielfach von seinen Assistenten Ingenieur Cornelianini und Dr. Corbetta wirksam unterstützt worden ist. Um die beiden oben besprochenen Schemata ranken sich Körners Versuche, die außer den bi- und trisubstituierten Halogen-, Halogen-nitro-, Halogen-amino-benzolen auch die entsprechenden Phenole umfaßt. Körner weist darauf hin, daß er die Angaben der früheren Forscher auf diesem Gebiet prüfen mußte, weil damals noch nicht genügend berücksichtigt worden war, daß sich bei den Substitutions-Reaktionen stets Gemische isomerer Modifikationen bilden, und daß er außerdem 126 neue Verbindungen dargestellt habe, von denen er einige als besonders interessant hervorhebt: „Ein neues Dibrombenzol, ein neues Tribrombenzol und dessen Derivate; mehrere Bi- und Tribromaniline; Tetra- und Pentabromanilin; Cl-, Br- und J-haltige Nitroaniline; mehrere neue Binitroaniline; mehrere Bi- und Trinitrophenole; eine große Anzahl Phenol-Derivate, die außer 1 oder 2  $NO_2$ -Gruppen, noch mehr als zwei Cl-, Br- oder Jod-Atome enthalten; mehrere Substitutionsprodukte der verschiedenen Phenylendiamine, der Bioxybenzole und, wie es scheint, des Phloroglucins.“

Um anderen Fachgenossen die Wiederholung der Siede- und Schmelzpunkts-Bestimmungen zu erleichtern, beschreibt er genau seine dabei befolgten Methoden. Einem Brief Körners an mich vom 2. Dezember 1910 entnehme ich einen Satz, der zeigt, wie sorgfältig Körners Schmelzpunkts-Bestimmungen ausgeführt sind: „Meine Schmelzpunktangaben sind alle wenigstens nach 2 Präparaten, meist von dreien, die von ganz verschiedenen Materialien und folglich auf ganz verschiedenen Wegen erhalten wurden, kontrolliert und erst als definitiv angesehen, wenn alle 3 Präparate auf  $^{1,10}_0$  genau übereinstimmen.“

Auf Grund des großen Tatsachen-Materials gewann Körner einen Einblick in die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der Stellung der Substituenten in den Reihen der isomeren Verbindungen und in den orientie-



renden Einfluß, den der chemische Charakter des ersten Substituenten auf die Stellung der weiteren Substituenten ausübt. Körner gelang es, viele der neuen Verbindungen in meßbaren Krystallen zu erhalten, die damals Scacchi und bei späteren Arbeiten meist Groth kristallographisch untersuchte. Die von Körner behandelten und mit den drei Dibrom-benzolen in genetischen Zusammenhang gebrachten disubstituierten Benzole stellt er nach Beschreibung ihrer Eigenschaften und Bildungsweisen in einer Tabelle zusammen. Diese enthält 16 Disubstitutionsprodukte, von denen die drei Isomeren, und 14, von denen meist zwei Isomere bekannt waren.

Da bei der Darstellung eines Disubstitutionsproduktes aus einem monosubstituierten Benzol stets zwei, manchmal drei isomere Modifikationen nebeneinander auftreten, so suchte Körner zu ermitteln, in welchem Mengenverhältnis Haupt- und Nebenprodukte zueinander stehen. In einer zweiten Tabelle zeigt Körner, welche isomeren Modifikationen aus Monochlor-, Monobrom-, Monojod-benzol, aus Anilin, Toluol, Nitro-benzol, Benzol-sulfosäure und Benzoesäure bei der Einführung eines zweiten Substituenten Chlor, Brom, Jod, Nitroxyl und Sulfoxyl sich bilden. Er kann folgende Regeln ableiten:

Wenn Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure auf Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Anilin, Phenol oder Toluol einwirken, so bildet sich immer ein der 1.4-Reihe zugehöriges Hauptprodukt, neben 14–15% der 1.2-Verbindung, mehr der letzteren, wenn die Reaktion heftiger ist.

Hat die im Benzol bereits vorhandene Gruppe einen sauren Charakter, wie er den Resten  $\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}$  zukommt, so ergibt sich bei der weiteren Einwirkung derselben Reagenzien als Hauptprodukt eine in die 1.3-Reihe gehörige Verbindung, während sich gleichzeitig Derivate der 1.2-Reihe und manchmal auch der 1.4-Reihe bilden.

Wenn dagegen auf Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Benzol-sulfosäure und Benzoesäure Schwefelsäure einwirkt, wird man als Hauptprodukt eine Verbindung der 1.3-Reihe, manchmal unbedeutende Mengen der 1.2-Reihe erhalten.

Diese Regeln gelten auch für den Übergang eines Di- in ein Trisubstitutionsprodukt; sie sind von großer Bedeutung geworden für die Ausbildung der Methoden zur Darstellung technisch wichtiger Verbindungen dieser Art.

Am Schlusse wiederholt Körner den bereits 1869 von ihm auf Grund seines experimentellen Beweises der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols erhobenen Einwand gegen Kekulé's Benzol-Formel und weist nochmals auf seine damals empfohlene räumliche Strukturformel für das Benzol hin, weil seine Ansicht nicht genügend bekannt und daher wohl unberücksichtigt geblieben sei.

Kurze Zeit nach der Veröffentlichung dieser Abhandlung bewies Ladenburg experimentell die Gleichwertigkeit der drei Wasserstoffatome des Mesitylens<sup>47)</sup>, wodurch Körners Zweifel an der Konstitution der Isophthalsäure beseitigt worden sind. Tatsächlich sind Körners Ansichten von Ladenburg 1874 noch nicht berücksichtigt worden<sup>48)</sup>.

Bei seinen deutschen Fachgenossen erregte jedoch Körners große Abhandlung mit ihrer Fülle neuer Tatsachen berechtigtes Aufsehen, allerdings auch bei manchen Mißvergnügen. Denn Körner hatte eine Reihe von mittler-

<sup>47)</sup> B. 7, 1133 [1874].    <sup>48)</sup> B. 7, 1684 [1874].

weile durch andere Chemiker auf diesem damals modernsten Forschungsgebiet unternommene Arbeiten überholt.

Überblicken wir Körners spätere Experimental-Untersuchungen, so lassen sie sich in vier Gruppen gliedern. In die erste und Hauptgruppe gehören die auf Erweiterung und Vertiefung unserer Kenntnisse der Substitutionsprodukte des Benzols gerichteten Arbeiten, die sich an seine berühmten Abhandlungen über die Ermittlung des chemischen Ortes anschließen. Die zweite Gruppe umfaßt die zur Ermittlung der Konstitution aromatischer Pflanzenstoffe ausgeführten Versuche. Die Abhandlungen der dritten Gruppe berichten über den Abbau und den Aufbau von Amino-säuren. Die Abhandlungen der vierten Gruppe betreffen den Abbau von Chinolin, den Aufbau von  $\beta$ -Picolin und Chinoxalin.

Die Arbeiten der ersten Gruppe behandle ich ihrer chronologischen Reihenfolge entsprechend in zwei Teile getrennt: den kleineren Teil vor den Abhandlungen der zweiten, dritten und vierten Gruppe, den größeren Teil als Abschluß; er besteht aus den von 1906 an ausgeführten Untersuchungen über aromatische Nitro-Derivate.

#### Untersuchungen über Benzol-Substitutionsprodukte.

Unterstützt von Monselise, zeigte Körner 1876, daß beim Sulfurieren des Benzols mit rauchender Schwefelsäure zwei isomere Benzol-disulfosäuren entstehen, von denen die eine in Resorcin und das Nitril der Isophthalsäure, die andere in Hydrochinon und das Nitril der Terephthalsäure übergeführt wird. Dadurch ist eine genetische Beziehung der isomeren Benzol-dicarbonensäuren mit den Benzol-Disubstitutionsprodukten im engeren Sinn erreicht worden. Die Dichlorüre der beiden Disulfosäuren werden in die Amide und entsprechenden Dithio-phenole umgewandelt (18). Von dieser Zeit an bedient sich auch Körner der Bezeichnungweise der isomeren Disubstitutionsprodukte, nach der die 1.2- Ortho-, die 1.3- Meta-, die 1.4- Para-Derivate genannt werden.

Im Verein mit Bertoni synthetisiert Körner 1881, ausgehend von den Natriumsalzen der Monomethyläther von Resorcin und von Hydrochinon, mittels Kohlendioxyds die beiden mit der Vanillinsäure isomeren Verbindungen, die „ $\alpha$ -Methyl-resorcin-ameisensäure“ und die „ $\alpha$ -Methyl-hydrochinon-ameisensäure“ (21).

Körner und Vezio Wender stellen 1887, von *o*-Nitro-jod-benzol ausgehend, *o*-Jod-anilin, Acet-*o*-jod-anilin, *o*-Dijod-benzol, *o*-Anisidin und *o*-Acetanisidin dar. Sie vergleichen diese Verbindungen mit entsprechenden *m*- und *p*-Verbindungen, damit zugleich eine Lücke in dem System der isomeren Benzol-Disubstitutionsprodukte ausfüllend (34)<sup>49)</sup>.

Eine 1895 erschienene Arbeit Körners berichtet über die Darstellung des 1.3.4-Orthodibrom-anilins (39).

Wie man sieht, folgen diese Veröffentlichungen über Substitutionsprodukte des Benzols einander in ziemlich großen Zeitabständen. Denn, in diesen Jahren bewegten sich Körners Forschungen in den drei anderen, oben angedeuteten Richtungen, auf die ich jetzt übergehe.

<sup>49)</sup> Fortgesetzt von Wender, G. **19**, 218—224, 225—235 [1889]; vergl. B. **22**, Ref. 689, 690 [1889].

### Untersuchungen aromatischer Pflanzenstoffe.

Vorausschicken will ich, daß Körner umfassende Kenntnisse in der Botanik besaß, aus denen sich seine Neigung und Begabung zum Ziehen seltener Pflanzen entwickelte. Es war Körners liebste Erholung von angestrengter Lehr- und Forschertätigkeit, sich in seinem kleinen Treibhaus, das er sich in seinem Institut eingerichtet hatte, der Pflege seiner botanischen Lieblinge unermüdet zu widmen, sich dann an ihrer Formenschönheit und Farbenpracht erfreuend.

Die chemische Untersuchung aromatischer Pflanzenstoffe begann Körner schon 1874 mit der Ermittlung der Konstitution der Phloretinsäure. Unterstützt von Corbetta zeigte er, daß die Phloretinsäure, bekanntlich ein Spaltungsprodukt des Glykosids Phlorrhizin, 4-Oxyphenyl-propionsäure ist. Ob das 4-Oxyphenyl sich in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung befindet, konnten sie nicht entscheiden (17). Später stellte man fest, daß in der Phloretinsäure die  $\beta$ -4-Oxyphenyl-propionsäure oder *p*-Hydro-cumarsäure vorliegt<sup>50</sup>).

In der Veratrumsäure erkannte Körner 1876 die Dimethyl-protocatechusäure und im Veratrol des Dimethyl-brenzcatechin (19). In der Rinde von *Cinchona cuprea* fand Körner 1882 die Kaffeesäure (25). In der Angusturarinde, von *Galipea cusparia* St. Hilaire, entdeckten Körner und Ch. Böhrringer 1883 zwei Alkaloide, die sie Galipein und Cusparin nannten (28). Böhrringer war damals Chemiker in der bei Mailand gelegenen Fabbrica Lombarda di prodotti chimici, an der auch C. Forst wirkte, Mitte der siebziger Jahre Unterrichts-Assistent am chemischen Institut der Universität zu Bonn. Bei seinen Untersuchungen von Pflanzenstoffen wird wohl Körner von dieser Fabrik durch Beschaffung des Materials wirksamst unterstützt worden sein.

Daß das Syringin ein dem Coniferin nahe verwandtes Glykosid, und zwar Methyl-coniferin ist, bewies Körner 1888. Er wandelte das Syringin durch Oxydation in Glyko-syringinaldehyd und diesen in Glyko-syringinsäure um, spaltete beide Oxydationsprodukte durch Emulsin in Glykose und Syringinaldehyd bzw. Syringinsäure. Körner bewies, daß die Syringinsäure, eine Dimethyl-gallussäure, und zwar wahrscheinlich die symmetrische 3,5-Dimethoxy-4-oxy-benzoessäure, ist. Er leitet demgemäß für das Syringin eine dem Coniferin entsprechende Konstitutionsformel ab (35).

Im Fraxin erkannten Körner und Biginelli 1891 ein dem Äsculin verwandtes Glykosid, dessen hydrolytisches Spaltungsprodukt, das Fraxetin, der Monomethyläther eines Trioxy-cumarins ist (37).

Schon 1878<sup>51</sup>) hatte Körner die Untersuchung des Olivils, einer krystallisierten, im Ölbaum-Gummi vorkommenden Substanz, unternommen, aber dann die Arbeit liegen lassen, die er 1882 erst mit Carnelutti weiterführte und 1903 im Verein mit Vanzetti zum Abschluß brachte. Sie zeigten, daß das Olivil zwei Benzolkerne mit zwei Oxymethyl- und zwei Phenol-Hydroxylgruppen enthält, daß sein Acetyl-Derivat bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Aceto-vanillinsäure gibt, während das Dimethyl-Derivat Veratrumsäure und Veratroyl-ameisensäure neben Oxalsäure liefert. Aus

<sup>50</sup>) C. 1900, II 328; J. Bougault: Identität der Phloretinsäure und *p*-Hydro-cumarsäure.

<sup>51</sup>) B. 11, 153 [1878]; Privatmitteilung von Körner an Hugo Schiff.

diesen Tatsachen wird geschlossen, daß das Olivil ein Kondensationsprodukt von zwei Molekülen Coniferylalkohol bzw. eines Isomeren ist, vereinigt durch Sauerstoff-Bindung, deren Stellung noch aufzuklären wäre (26) (42).

Über Abbau von  $\alpha$ -Amino-säuren zu ungesättigten Säuren und über die Anlagerung von Ammoniak, Methyl-, sowie Dimethylamin an Fumar- und Maleinsäure-ester.

Anlaß zur Entdeckung einer Methode,  $\alpha$ -Amino-säuren in ungesättigte Säuren umzuwandeln, gab Körner die 1875 von Peter Grieß<sup>52)</sup> aufgefundene Synthese des Betains durch Behandlung von Glykokoll mit Jodmethyl und Kalilauge. Körner wollte diese Reaktion, unterstützt von seinem damaligen Assistenten, späteren Kollegen und Freunde Angelo Menozzi, 1881 verwenden, um das Betain der Asparaginsäure zu bereiten (20). Allein sie erhielten statt dessen neben Trimethylamin die Fumarsäure und hatten damit ein Verfahren ermittelt, um aus  $\alpha$ -Amino-säuren durch Trimethylierung der Aminogruppe und Abspaltung von Trimethylamin ungesättigte Säuren darzustellen. Schon zwei Jahre vorher, 1879, hatte übrigens Peter Grieß<sup>53)</sup> bereits Asparagin mit Jodmethyl und Kalilauge behandelt und dabei unter Abspaltung von Tetramethyl-ammoniumjodid eine Säure bekommen, der er die Konstitutionsformel  $\text{HOOC} \cdot \text{C}_2\text{H}_3 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} >$  zuschrieb. Körner und Menozzi scheinen diese Abhandlung übersehen zu haben. Erst A. Michael und Wing<sup>54)</sup> erkannten 1885, daß die von Grieß aus Asparagin gewonnene Säure Fumaramidsäure war.

Körner und Menozzi dehnten die Reaktion auf das Tyrosin aus, und es gelang ihnen, das erste Produkt der Reaktion, den Phenol-methyläther des Kaliumsalzes vom Trimethyl-tyrosinjodid, zu isolieren, der sich mit Kalilauge in Trimethylamin und methyl-paracumarsaures Kalium spaltete (22). Die Methyl-paracumarsäure war identisch mit der von Perkin sen. synthetisch aus Anisaldehyd bereiteten Methyl-paraoxyphenylacrylsäure<sup>55)</sup>. Dadurch bewiesen Körner und Menozzi, daß das Tyrosin, wie es E. Baumann<sup>56)</sup> vermutet hatte, Amino-hydro-paracumarsäure ist.

Aus Leucinsäure erhielten Körner und Menozzi mit Jodmethyl und Kalilauge ebenfalls das Kaliumsalz des Trimethyl-leucinsäure-jodids, aus diesem mit Jodwasserstoffsäure das Jodid der Trimethyl-leucinsäure und durch Kalilauge neben Trimethylamin eine der Hydro-sorbinsäure isomere Säure, in der sie später die „Dehydro-isobutyl-essigsäure“ erkannten. Das  $\alpha$ -Alanin lieferte mit Kalilauge und Jodmethyl die Acrylsäure, die  $\alpha$ -Aminobuttersäure die bei 72° schmelzende feste Crotonsäure (27)<sup>57)</sup>.

Die fernerer Asparagin-Arbeiten von Körner und Menozzi bewegten sich nach drei Richtungen hin: Erstens war es ihnen gelungen, das mit dem Asparagin strukturisomere Halbamid der  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure auf folgende Weise darzustellen: Sie lagerten an Brenztraubensäure Blausäure an und erwärmten das Reaktionsprodukt mit der diäquimolekularen Menge alkoholischem Ammoniak auf 70°, wodurch das Diamid der  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure entstand. Beim Erwärmen mit Barytwasser geht das Diamid

<sup>52)</sup> B. 8, 1406 [1875].    <sup>53)</sup> B. 12, 1450 [1879].    <sup>54)</sup> Am. 6, 419 [1885].

<sup>55)</sup> Soc. 31, 388 [1877].    <sup>56)</sup> B. 12, 1450 [1879].

<sup>57)</sup> Diese Reaktion wurde von Menozzi und Pantoli auf  $\alpha$ -Amino-valeriansäure ausgedehnt: G. 23, 209-214 [1813]; vergl. B. 26, Ref. 937 [1893].

in das Bariumsalz der  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure über. Die daraus mit Schwefelsäure abgeschiedene Iso-asparaginsäure wandelt sich beim Eindampfen ihrer Lösung unter Entwicklung von Kohlendioxyd in  $\alpha$ -Alanin um. Von den zahlreichen sauren Salzen der Iso-asparaginsäure gibt die mit Silbernitrat gefällte Lösung des Monammoniumsalzes das Monosilbersalz, aus dem mit Jodmethyl der Monomethylester bereitet wird. Mit wäßrigem Ammoniak auf  $105^{\circ}$  erhitzt, wandelt sich der Monomethylester in das Monamid der  $\alpha$ -Amino-isobornsteinsäure, ein Isomeres des Asparagins, um (30, 31).

Da das Asparagin noch nicht durch direkte Synthese aus Bornsteinsäure dargestellt worden war, suchten Körner und Menozzi diese Lücke auszufüllen, indem sie Ammoniak auf Monobrom-bornsteinsäure-ester einwirken ließen. Mit wäßrigem Ammoniak entsteht Fumaramid, mit alkoholischem Ammoniak bei  $105-110^{\circ}$  eine mit dem Fumaramid isomere Verbindung, das bis dahin unbekannte Asparaginsäure-imid,  $[-CO.CH(NH_2).CH_2.CO-]NH$ , das, mit wäßrigem Ammoniak erhitzt, in inaktives Asparagin übergeht. G. La Vale untersuchte die stark glänzenden, vollständig durchsichtigen, wohl ausgebildeten Krystalle, von denen vier die links-hemiedrische Form, ein einziger die rechts-hemiedrische Form zeigte (31).

Daran schließen sich die Versuche von Körner und Menozzi, an Fumarsäure- und Maleinsäure-äthylester Ammoniak anzulagern, also die Reaktion, nach der sie aus Asparaginsäure die Fumarsäure erhalten hatten, umzukehren. Neben Asparaginsäure-diäthylester beobachteten sie das Auftreten von Asparagin-imid, das, mit Barytwasser gekocht, in inaktive Asparaginsäure überging, die Dessaignes<sup>58)</sup> durch Erhitzen von saurem fumarsaurem, maleinsaurem oder äpfelsaurem Ammonium erhalten hatte. Durch mehrstündiges Erhitzen mit wäßrigem Ammoniak auf  $100^{\circ}$  geht der Asparaginsäure-diäthylester in die beiden stereoisomeren Modifikationen des Asparagins über, die sich nach Eindampfen der optisch-inaktiven Lösung in etwa gleicher Anzahl von links- und rechts-hemiedrischen Krystallen abscheiden (32).

Damit hatten Körner und Menozzi die Synthese der beiden Asparagine, sowohl des gewöhnlichen linksdrehenden, als des rechtsdrehenden Asparagins ausgeführt. Mit der Aufsehen erregenden Entdeckung des süß schmeckenden Rechts-Asparagins war ihnen Arnaldo Piutti<sup>59)</sup> zuvorgekommen, der es bei der Darstellung von gewöhnlichem Asparagin in großem Maßstabe aus Wicken-Keimlingen neben diesem im Laboratorium von Hugo Schiff in Florenz kurz vorher aufgefunden hatte.

Die Anlagerungsreaktion von Ammoniak an die Ester von Olefin-carbonsäuren verfolgten Körner und Menozzi nach verschiedenen Richtungen. Durch Einwirkung von Monomethylamin auf Maleinsäure- und auf Fumarsäure-äthylester erhielten sie 1889 den Diäthylester und das Diamid der Monomethyl-asparaginsäure. Das Diamid gab, mit Wasser gekocht, das Dimethyl-asparagin, das, mit Barytwasser gekocht, in Methyl-asparaginsäure übergeht (36). Mit Jodmethyl und Kalilauge bauten Körner und Menozzi das Dimethyl-asparagin zu Methyl-fumaramidsäure,  $COOH.CH:CH.CO.NH.CH_3$ , ab (40). Auch mit Dimethylamin verbindet sich sowohl der Äthylester der Fumar- als der Maleinsäure, wie Körner und

<sup>58)</sup> Jahresbericht 1850, 375, 414, 1852, 466; vergl. Pasteur, Jahresbericht 1851, 388.

<sup>59)</sup> C. r. 134—137 [1886]; B. 19, 1691 [1886]; G. 16, 275 [1886].

Menozzi 1896 zeigten, zu Dimethylamino-bernsteinsäure-äthylester, daneben entsteht Tetramethyl-asparagin; beide Substanzen geben, mit Barytwasser gekocht, Dimethylamino-bernsteinsäure oder Dimethyl-asparaginsäure (41).

Veranlaßt durch Körner, hatte 1889 Vezio Wender<sup>60)</sup>, der uns schon als Mitarbeiter Körners begegnet ist, den Acrylsäure-äthylester mit alkoholischem Ammoniak bei 110–115° zu  $\beta$ -Alanin-ester vereinigt. Daß die daraus erhaltene Amino-propionsäure die Aminogruppe in  $\beta$ -Stellung hat, bewies ein Vergleich mit dem von Heintz<sup>61)</sup> aus  $\beta$ -Jod-propionsäure dargestellten  $\beta$ -Alanin.

Einen Abschluß fanden die Untersuchungen von Körner und Menozzi auf dem Gebiet der Anlagerung von Ammoniak an die ungesättigten Säuren 1893 mit dem Studium der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak bei 105° auf die Diäthylester der Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure, die sämtlich in den Diäthylester der sogenannten Homo-asparaginsäure übergangen. Aus dem Einwirkungsprodukt von alkoholischem Ammoniak auf den Itaconsäure-äthylester scheidet sich das Diamid der Homo-asparaginsäure und neben ihm das Imid der Homo-asparaginsäure aus. Das Diamid und Imid geben, mit Barytwasser gekocht, Homo-asparaginsäure, die aus Wasser in links- und rechts-hemiedrischen Formen krystallisiert und sich durch Ausschalen der Krystalle in ihre optisch-aktiven, entgegengesetzt drehenden Bestandteile zerlegen läßt (38).

#### Untersuchungen über Abbau des Chinolins, Aufbau der Chinoxaline und des $\beta$ -Picolins.

Angeregt durch den Abbau der Asparaginsäure zu Fumarsäure, hatte Körner 1881 auch an Chinolin Jodmethyl angelagert und das Additionsprodukt mit Kali destilliert, wobei er neben Dimethyl-anilin eine Base erhielt, die ihm Lepidin zu sein schien. Körner veröffentlichte diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung, weil A. W. Hofmann<sup>62)</sup> im Anschluß an den Abbau des Coniins die Absicht ausgesprochen hatte, auch das Chinolin in den Kreis dieser Reaktion zu ziehen (23).

Körner hatte damals noch eine andere Entdeckung am Schlusse seiner Abhandlung mit folgenden Sätzen angedeutet: „Und jetzt schon kann ich mitteilen, daß ich zusammen mit einem meiner Schüler Verbindungen entdeckt habe, die wie das Chinin in hohem Maße die Gabe haben, die Temperatur des lebendigen tierischen Körpers herabzusetzen. Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung die Abkömmlinge einer Base  $C_8H_6N_2$ , die in weißen, seideartigen, konzentrisch angeordneten Nadeln krystallisiert, über die ich mir vorbehalte, demnächst zu berichten“ (23). Diese Base war das Chinoxalin.

Körner hatte es nie eilig mit der Veröffentlichung seiner Entdeckungen. So kam es, daß ihn eine im Februar 1884 in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft erschienene Abhandlung: „Über Chinoxaline“ von Oskar Hinsberg<sup>63)</sup> überraschte, der damals in Emil Fischers Laboratorium in Erlangen arbeitete. Hinsberg hatte aus *o*-Phenylendiamin und Glyoxal eine Base  $C_8H_6N_2$  bereitet, der er die Strukturformel  $C_8H_4 \begin{matrix} \diagup N = CH \\ | \\ \diagdown N = CH \end{matrix}$  und den

<sup>60)</sup> G. **19**, 437–440 [1889]; vergl. B. **22**, Ref. 736 [1889].

<sup>61)</sup> A. **156**, 36 [1870]. <sup>62)</sup> B. **14**, 713 [1881]. <sup>63)</sup> B. **17**, 318 [1884].

Namen Chinoxalin beilegte. Er zeigte ferner, daß man das *o*-Phenylendiamin durch *m*, *p*-Toluyldiamin und das Glyoxal durch Brenztraubensäure, Benzil, sowie Phenanthrenchinon bei dieser Reaktion ersetzen kann. Sofort legte jetzt Körner der Accademia dei Lincei am 6. April 1884 eine Abhandlung vor: „Über einige Umsetzungen des Ortho-nitranilins und der Ortho-diamine“ (29). Körner nimmt für seine aus Ortho-diaminen und Glyoxal dargestellten Basen die von Hinsberg gewählte Bezeichnung Chinoxaline an und beschreibt genau die Eigenschaften von sechs Chinoxalinen: Chinoxalin, Toluchinoxalin, *p*-Chlor-, *p*-Brom-, *p*-Nitro-, *p*-Methoxy-chinoxalin, bei deren Darstellungen ihn G. Zanoni und A. Scheidel unterstützt hatten.

Um seine Priorität zu wahren, beruft er sich auf die oben angeführten Schlußsätze seiner Abhandlung: „Über einige Umwandlungs-Produkte des Chinolins“, und teilt Nachfolgendes mit: „Diese Basen habe ich einer Reihe mich besuchender Chemiker gezeigt, unter anderen besprach ich sie vor Jahresfrist mit E. Fischer aus Erlangen, den ich um Rat fragte, wie man sie zweckmäßig benennen würde; ich zeigte ihm das Platinsalz einer dieser Basen und eine beträchtliche Menge glyoxal-schwefligsaures Barium, um sie im großen darzustellen.“

In seinem 1922 erschienenen Buche: „Erinnerungen aus meinem Leben“ kommt Emil Fischer Seite 94 auch auf die Entdeckung des Chinoxalins in seinem Erlanger Laboratorium zu sprechen und sagt in Bezug auf Körners Vorhaltung, er selbst könnte sich in keiner Weise an eine solche Mitteilung Körners erinnern. Aber auch, wenn sie erfolgt sei, könne man damit keine Prioritätsreklamation begründen. Allein nicht auf die Mitteilung an Emil Fischer basiert Körner seinen Prioritätsanspruch auf die Entdeckung des Chinoxalins, sondern auf den oben wörtlich wiedergegebenen Schluß seiner Chinolin-Abhandlung. Man wird zugeben müssen, daß Körner vor Hinsberg das Chinoxalin in Händen hatte, und wird es ihm nachfühlen können, wie verstimmt er war, als aus Emil Fischers Laboratorium Hinsbergs Arbeit erschien, obgleich er mit Emil Fischer vor Jahresfrist eingehend über seine Chinoxalin-Synthesen gesprochen hatte. Wenn Körner damals mit der Beschreibung seiner Versuche zur Bereitung der Base  $C_9H_6N_2$  zurückhielt, so geschah es vermutlich in der Absicht, Abkömmlinge derselben als Antipyretica technisch zu verwerten.

Hätte sich Emil Fischer noch einmal die Literatur angesehen und sich in Körners Lage versetzt, so würde er diese Angelegenheit in seinen „Erinnerungen“ wohl in anderem Sinne behandelt haben. Der über 80-jährige Körner, der Emil Fischer hochschätzte und bewunderte, ist wie mir Hr. Kollege Menozzi schrieb, von Emil Fischers Auslassungen sehr schmerzlich berührt gewesen.

Zanoni, einer der beiden Mitarbeiter Körners bei den Chinoxalin-Synthesen, unternahm auf Veranlassung seines Lehrers auch Versuche zur Synthese des Pyridins, das Körner, wie weiter oben mitgeteilt, 1869 zuerst als Benzol auffaßte, in dem eine CH-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist. Den Anstoß zu dieser Arbeit gab Körner die von Skraup kurz vorher ausgeführte Synthese des Chinolins aus Glycerin, Anilin und Schwefelsäure. In der Tat erhielt Zanoni durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und Phosphorsäure-anhydrid nicht das erwartete Pyridin selbst, sondern  $\beta$ -Methyl-pyridin oder  $\beta$ -Picolin, wie die Oxydation zu Nicotinsäure bewies. Die Verwendung

anderer Fettsäurenitrile und des Acetonitrils an Stelle von Acetamid änderte nichts an dem qualitativen Ergebnis der Reaktion (24).

### Neue Untersuchungen über aromatische Substanzen mit sechs Atomen Kohlenstoff.

Wir sahen, daß einmal durch die Arbeiten über Pflanzenstoffe und dann über Abbau und Aufbau von Amino-säuren Körners Untersuchungen der Benzol-Substitutionsprodukte ganz in den Hintergrund gedrängt worden waren. Systematisch hatte auch kein anderer Chemiker sich seit Körners berühmter Abhandlung über die Bestimmung des chemischen Ortes mit dem Ausbau dieses Gebietes beschäftigt, dem sich Körner vom Jahre 1906 an von neuem und ausschließlich widmete. Eine kurze Betrachtung betitelt: „Neue Untersuchungen über die sogenannten aromatischen Substanzen mit sechs Atomen Kohlenstoff“ (43) leitet die sich über einen Zeitraum von zehn Jahren erstreckenden Studien ein, bei denen ihm Contardi unermüdlich half, und an denen auch einmal Belasio teilnahm. Es galt, große Lücken auszufüllen und Irrtümer zu berichtigen. Das war nur durch streng gegliederte, sorgfältigste Beobachtungen zu erreichen. Körner beabsichtigte, den Einfluß jeden Atoms und jeder Atomgruppe auf das chemische Verhalten und die physikalischen Eigenschaften durch das vergleichende Studium sämtlicher isomeren Benzol-Substitutionsprodukte festzustellen, ein Ziel, das er sich schon bei seinen ersten bahnbrechenden Untersuchungen auf diesem Gebiet gesteckt hatte. Wie die früheren Arbeiten, so beschränken sich die neuen auf die Darstellung von Polynitro-, Nitro-halogen-, Amino-halogen-, Nitro-amino-halogen-Abkömmlinge des Benzols und Toluols. Die Stellung der substituierenden Atome und Atomgruppen der neuen Substanzen wird durch ihre genetischen Beziehungen zu Benzol-Substitutionsprodukten bekannter Konstitution oder durch den Nachweis der Verschiedenheit von ihren Isomeren festgestellt. Im Nachfolgenden muß ich mich darauf beschränken, die Erscheinungszeit und die Titel der Abhandlungen anzuführen, was allerdings nur eine ganz ungenügende Vorstellung von ihrem überaus reichen Inhalt gibt:

1906: Das sechste Nitro-bibrom-benzol und einige seiner Derivate (44). Das sechste Nitro-bijod-benzol (45). Das sechste Nitro-tribrom-benzol und einige seiner Derivate (46).

1907: Die vier Nitro-Derivate des Orthobibrom-benzols (47).

1908: Einige Nitro-halogen-Derivate des Benzols, des Anilins und des Acetanilides (48). Die Einwirkung von Brom und Natriumhypobromit auf das Metanitrilanilin und einige halogen-substituierte Metanitrilaniline (49). Die Jodierung von Metanitrilanilin mittels Jod und Kaliumjodat (50).

1909: Einwirkung von Calciumhypochlorit auf Metanitrilanilin (51).

1913: Orthohalogen-substituierte Paranitrilaniline und ihre Derivate (53). Dinitro-Derivate von Metabihalogen-benzolen (54).

1914: Nitro-substituierte Benzole, die aus den entsprechenden Amino-Derivaten erhalten wurden (55). Das asymmetrische Trinitro-benzol (56). Das vicinale Trinitro-benzol; ein neues Trinitro-toluol und die entsprechenden Dinitro-halogen-Verbindungen (57).

1915: Das fünfte ( $\epsilon$ -)Trinitro-toluol und die entsprechenden Dinitro-halogen-Substitutionsprodukte (58).



1916: Das sechste ( $\eta$ -)Trinitro-toluol und die entsprechenden Dinitrohalogen-Substitutionsprodukte (59).

Zu einem Abschluß sind diese umfänglichen Untersuchungen nicht gekommen. Um uns ein Bild zu verschaffen von der Erweiterung, die diese zehnjährigen systematischen Arbeiten für unsere Kenntnis der Benzol-Substitutionsprodukte bedeuten, hätte Körner eine tabellarische Zusammenstellung der nunmehr bekannt gewordenen Isomeren geben müssen, wie am Schluß seiner berühmten Abhandlung vom Jahre 1874. Nur an der Hand einer solchen Übersicht hätte er von neuem die Gesetzmäßigkeiten erörtern können, die für die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten durch die Stellung der Substituenten verursacht werden. Er hat eben das Endziel, das er sich steckte, nicht mehr erreichen können.

Als Körner über ein eigenes Institut verfügte, sah er es als eine seiner Aufgaben an, die für den Anschauungs-Unterricht zweckmäßigen Verbindungen zusammenzubringen. Seine schon bei seinen Genter Arbeiten zutage getretene Freude am Sammeln von Präparaten, verbunden mit einer ungewöhnlichen Geschicklichkeit, die bei gewöhnlichen Temperaturen festen Substanzen in meßbaren Krystallen zu ziehen, ließen im Laufe der Jahrzehnte eine Sammlung entstehen, die an Schönheit und Reinheit der Verbindungen, sowie an Reichhaltigkeit besonders der Benzol-Substitutionsprodukte nicht ihresgleichen hat; sie bildet einen der Landwirtschaftlichen Hochschule in Mailand gehörenden Schatz von größtem wissenschaftlichen Wert. Ich kann nur jedem Fachgenossen, der Mailand besucht, anraten, sich Körners wundervolle Präparaten-Sammlung anzusehen.

Cannizzaro äußerte sich einst Menozzi gegenüber, daß er niemals, weder früher noch später, einen so gewandten Präparator wie Körner als Assistenten gehabt habe. Die Vorbereitung für die Vorlesungen der allgemeinen und der analytischen Chemie seien an Sorgfalt und Zweckmäßigkeit nicht zu überbieten gewesen. Nach Menozzi war Körner auch ein Meister der Analyse auf trockenem Wege. Immer wieder habe er seine Schüler darauf hingewiesen, daß man mit diesen Methoden durch die einfachsten Hilfsmittel wichtige analytische Erfolge erzielen und das Vorkommen vieler Elemente in der zu untersuchenden Probe feststellen könne.

Außer den Assistenten, die in Körners Laboratorium ihre Ausbildung erhielten, wie die Doktoren Corbetta, Menozzi, Truffi, Belloni, Franzoni, die Hilfsassistenten wie die Ingenieure Zanoni, Pirola, Santuzzi und die Doktoren Vecchi, Molinari, Ciotti u. a., hatten die Professoren Monselise, Bertoni, Piutti u. a. Gelegenheit, in Körners Laboratorium unter ihm zu arbeiten. In den letzten Jahren unterstützten ihn bei seinen Untersuchungen die Professoren Vanzetti und Contardi.

Im ersten Jahre seiner Lehrtätigkeit in Mailand trug er nur organische Chemie vor. Aber nachdem er sich davon überzeugt hatte, daß das zur Ausbildung der Studierenden ebenso ungenügend wie unpädagogisch sei, schlug er vor, die Schüler zuerst ein Jahr lang in die allgemeine und anorganische Chemie einzuführen und sie erst im zweiten Studienjahr mit der organischen Chemie bekannt zu machen. Diesen Vorschlag nahm der Verwaltungsrat der Landwirtschaftlichen Hochschule an.

Die Verdienste, die sich Körner um die Entwicklung der Landwirtschaftlichen Hochschule erwarb, brachten ihn 1899 als Direktor an ihre Spitze, ein Amt, das er bis 1914 bekleidete. In diesem Zeitabschnitt sind auf sein Be-

treiben verschiedene, durch den Fortschritt der Agrikulturwissenschaften nötige Reformen im Unterricht angeordnet und neue Lehrfächer, wie Agrar-bakteriologie sowie Phyto-pathologie, eingeführt worden.

Seit 1875 hatte ihm das Unterrichts-Ministerium auch den Lehrauftrag für Chemie an der damals in Mailand gegründeten Technischen Hochschule übertragen.

Seinen Vorlesungen rühmt Menozzi nach, daß sie klar, tief, sorgfältig vorbereitet und äußerst eindrucksvoll waren. Nie verlor er den Endzweck der Landwirtschaftlichen Hochschule aus dem Auge. Als genauer Kenner der vegetabilischen Chemie erläuterte er eingehend die für die Entwicklung der Pflanzen wichtigen Verbindungen. Handelte es sich um Substanzen von gewerblichem Wert, so hob er ihre Anwendung und ihre Bedeutung für die chemische Industrie hervor. Wie umfassend Körner die chemische Industrie Italiens damals beherrschte, beweist ein Aufsatz, der 1910 erschien. In dem Buche: „Cinquanta anni di storia italiana (1860—1910), Pubblicazione fatta sotto gli auspicii del Governo e della R. Accademia dei Lincei“ hat Körner den Abschnitt verfaßt: „L'industria chimica in Italia nel cinquantennio 1861—1910“. In der Einleitung setzt Körner die Schwierigkeiten auseinander, mit denen die Industrie Italiens bei dem Mangel an Kohlen im eigenen Lande zu kämpfen hat. Er bespricht dann die Gewinnung von Schwefel, von Borsäure, von Alaun, von metallurgischen Produkten, die Eisengewinnung, die Koksbereitung, die Fabrikation von Explosivstoffen, von Zündhölzern, von künstlichen Düngemitteln, von Calcium-cyanamid, die Herstellung von komprimierten Gasen: Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure und Chlor, von elektrolytischer Soda, von chlorsaurem Kalium, die Gewinnung von Zucker, von Obstzucker, Milchsücker, Milchsäure, Casein, Alkohol, Weinsäure, Citronensäure, fetten Ölen, Stearin, Seifen, Glycerin, Papier, künstlicher Seide, Kunstgläser, Zement. Körners von überlegener Sachkenntnis getragene Ausführungen sind auch heute noch für jeden, der sich über diesen Gegenstand unterrichten will, sehr lehrreich und lesenswert, weil sie ein in sich abgerundetes, treues Bild von dem Zustand der chemischen Industrie Italiens im Jahre 1910 geben.

Körner war ein anspruchsloser Gelehrter. Die italienische Lebensweise bekam ihm gut trotz ständigem Rauchen der schwarzen Rattenschwänze von Zigarren, die so oft während der Unterhaltung wieder in Brand gesetzt werden mußten. Um die Politik kümmerte er sich nicht, im Gegensatz zu seinen italienischen Kollegen. Seine Lehrtätigkeit und seine wissenschaftliche Arbeit unterbrachen häufige Fahrten zu Sitzungen nach Rom, wo lange Zeit sein väterlicher Freund Cannizzaro den Lehrstuhl der Chemie an der Universität inne hatte. Sein sachverständiges Urteil schätzten die italienischen Ministerien hoch ein und nahmen ihn oft als Gutachter in Anspruch, wobei man seiner Eigenart Rechnung tragen mußte. So ist mir folgende Erzählung Körners im Gedächtnis geblieben: „Der Landwirtschafts-Minister besuchte mich einmal im Laboratorium und machte mir Vorwürfe, daß er auf drei in den letzten Wochen an mich gerichtete Schreiben noch keine Antwort erhalten habe. „Das tut mir leid, Exzellenz. Aber ich leere meinen Briefkasten nur jedes halbe Jahr einmal aus, und die Zeit ist noch nicht um. Da wollen wir gleich einmal nachsehen“. Richtig fanden sich die drei Schreiben vor. Der Minister lachte und schickte mir künftig eine Depesche, wenn er etwas von mir wollte.“

„Mein System“, bemerkte er schalkhaft, „hat mir die Beantwortung vieler Briefe erspart.“ Körner mag in dieser Erzählung etwas übertrieben haben, das tat er gern mit ernsthaftem Gesicht. Sein Wesen kennzeichnete bei großer Bescheidenheit eine gewisse Sorglosigkeit und stille Lebensfreude.

Wie sehr er sich die Zuneigung und Hochschätzung seiner italienischen Fachgenossen erworben hatte, zeigte sich bei der Feier seines fünfzigjährigen Doktor-Jubiläums am 10. Mai 1910. Mit einer Körners Verdienste um die Chemie würdigenden Ansprache überreichte ihm Ciamician eine Denkmünze, die auf der einen Seite Körners damalige Züge in sprechend ähnlicher Ausführung zeigt und auf der Kehrseite die Widmung trägt:

Guilermo Koerner praeclaro scriptis et inventis scientiae auctori per quadraginta annos Mediolani chemiae magistro collegae discipuli amici gratulantes MCMX.

Eine Abbildung der Denkmünze ziert die ihm von seinen Kollegen, Schülern und Freunden gewidmete Festschrift<sup>64)</sup>, die von Ciamicians Rede eröffnet wird. Darin kennzeichnet sein ausgezeichnete Fachgenosse die ausgesprochene Bescheidenheit Körners in glücklichster Weise, indem er auf dessen Empfindungen anlässlich dieser Feier die Worte anwendet, die Wagner in den Meistersingern seinem Hans Sachs in den Mund legt:

Euch wird es leicht, mir macht ihr's schwer,  
Gebt ihr mir Armen zu viel Ehr.

Auf Ciamicians Ansprache folgt in der Festschrift ein Verzeichnis der Experimental-Untersuchungen Körners. Daran schließen sich in wortgetreuer Wiedergabe die für die Ortsbestimmung der Benzol-Derivate wichtigsten, von 1865 bis 1875 teils in französischer, teils in italienischer Sprache veröffentlichten Abhandlungen (5) (7) (8) (9) (10) (12) (16) (18).

Eine Reihe der angesehensten italienischen, deutschen und englischen gelehrten Gesellschaften hatten Körner zum Mitglied erwählt. Er war Mitglied der Accademia dei Lincei in Rom, der Königlichen Akademie in Turin, korrespondierendes Mitglied der Akademie in Palermo, Ehrenmitglied der Lombardischen Medizinischen Gesellschaft, korrespondierendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin, Ehrenmitglied der Chemischen Gesellschaft in London, Ehrenmitglied der Royal Institution von Großbritannien.

Die Royal Society in London hatte ihm die Davy-Medaille verliehen und die Universität Oxford die Würde eines D. C. L. h. c.

Der König von Italien zeichnete Körner durch den Zivilverdienstorden von Savoyen, das Komturkreuz der italienischen Krone, das Offizierkreuz des Mauritius- und Lazarus-Ordens aus und bestätigte seine Wahl zu einem der vierzig Mitglieder der Italienischen Gesellschaft der Wissenschaften.

Als Körner 1914 das 75. Lebensjahr vollendet hatte, war das Altersgrenzen-Gesetz für die Professoren in Kraft getreten, das jedoch für besonders verdiente Gelehrte eine Ausnahme zuließ. Der Lehrkörper der Landwirtschaftlichen Hochschule, sowie die Chemische Gesellschaft in Mailand, deren erster Präsident Körner gewesen war und die ihn später mehrfach an ihre Spitze gewählt hatte, beantragten, Körner weiterhin in seinem Lehramt zu

<sup>64)</sup> L'Opera Classica di Guglielmo Koerner: La determinazione del luogo chimico nei composti così detti aromatici. Pubblicazioni di G. Koerner raccolte ed ordinate in occasione del 50° anniversario della sua laurea. Milano 1910.

belassen. Die Chemische Gesellschaft in Rom unterstützte diesen Antrag, den die Regierung genehmigte. So blieb Körner seinem Wirkungskreis erhalten. Das Direktorat der Landwirtschaftlichen Hochschule hat Körner allerdings im Jahre 1914 an seinen Schüler und Freund Angelo Menozzi, Professor der Agrikulturchemie, abgegeben. Als Professor der reinen Chemie wirkte jedoch Körner, bis ihn 1922 sein Kräftezustand veranlaßte, sich vollends von allen amtlichen Verpflichtungen entbinden zu lassen.

Bald nach seiner Anstellung verheiratete sich Körner 1874 mit einer Italienerin aus gutem Hause, der Tochter Emilia des Ingenieurs Achille Pavesi. Der glücklichen Ehe sind sieben Kinder entsprossen. Nachdem Körner 1885 seine erste Gattin verloren hatte, verhehlchte er sich 1886 mit ihrer Schwester Erminia, die ihm fünf Kinder schenkte. Seine zweite Gattin, die treu für ihn sorgende Lebensgefährtin, starb 1918. Sieben seiner Kinder, vier der ersten, drei der zweiten Ehe überlebten ihn. Seine anmutige Tochter Lucia hat sich mit seinem früheren Assistenten Professor der Chemie Zambianchi vermählt. Sein jüngster Sohn Odoardo fand, 22 Jahre alt, den Heldentod auf dem Schlachtfeld.

Schwer hat Körner unter dem Weltkrieg gelitten, standen sich doch auch die beiden Völker feindlich gegenüber, denen er beiden angehörte. Seine Anhänglichkeit an sein Vaterland, dem er durch seine glänzenden Leistungen im Ausland höchste Ehre erwarb, hat er nie verleugnet.

*Richard Anschütz.*

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen von Wilhelm Körner.

#### I. Abhandlungen aus dem Laboratorium von Will in Gießen:

1861. (1) Vorläufige Mitteilung über die Zusammensetzung des myronsauren Kaliums, A. **119**, 376 (mit Heinrich Will).  
 1862. (2) Untersuchung des Blutes und des Harns eines leukämischen Kranken, Arch. f. patholog. Anat. u. Physiolog. **25**, 142—150 (mit Fr. Mosler).  
 1863. (3) Zur Kenntnis der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs, A. **125**, 255 (mit H. Will).  
 1864. (4) Untersuchung eines Nickelvitriols aus Riechelsdorf in Hessen, A. **131**, 213 (mit R. Fulda).

#### II. Abhandlungen aus dem Laboratorium von Kekulé in Gent.

- 1865/1866 (5) Sur quelques dérivés de l'acide phenique, Bull. Acad. R. Belg. [2] **20**, 135—148 [1885] (Rapport de M. Aug. Kekulé, *ibid.* **20**, 10); vergl.: Über einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols, A. **137**, 197—219 [1886].  
 (6) Sur les dérivés par addition de l'acide crotonique, Bull. Acad. R. Belg. [2] **20**, 148—150 [1865] (Rapport de M. Aug. Kekulé, *ibid.* **20**, 12); vergl.: Vorläufige Mitteilung über das Verhalten der Crotonsäure zu Brom und Wasserstoff, A. **137**, 233—235 [1866].  
 1866. (7) Synthèse de la résorcine, C. r. **63**, 564 [1866]; vergl. Ztschr. f. Chemie [N. F.] **2**, 662, 731 [1866].  
 1867/1868. (8) Notice sur la synthèse de l'acide anisique, de l'acide méthyloxy-benzoïque, d'un crésol nouveau et sur l'acide paraiodo-benzoïque, Bull. Acad. R. Belg. [2] **24**, 152—158 [1867] (Rapport de M. Aug. Kekulé, *ibid.* **24**, 107—109); vergl. Ztschr. f. Chemie [N. F.] **4**, 326 [1868].  
 (9) Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique. Note préliminaire, Bull. Acad. R. Belg. [2] **24**, 166—185 [1867] (Rapport de M. Aug. Kekulé, *ibid.* **24**, 111—112); vergl. Ztschr. f. Chemie [N. F.] **4**, 322 [1868].

## III. Abhandlungen aus dem Laboratorium von Cannizzaro in Palermo.

1869. (10) Synthèse d'une base isomère à la toluidine, *Giornale di Scienze Naturale ed Economiche di Palermo* **5**, 111 [15. 4. 1869]; vergl. *C. r.* **68**, 824 [1869]; *B.* **2**, 219 [1869]; *Ztschr. f. Chemie [N. F.]* **5**, 319 [1869].

(11) Sur la constitution de la pseudo-toluidine, *C. r.* **69**, 475 [1869]; vergl. *Ztschr. f. Chemie [N. F.]* **5**, 636 [1869].

(12) Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche, *Rapporto del Prof. Cannizzaro*: I. Teoria di Kekulé, sopra la costituzione delle sostanze aromatiche; II. Dimostrazione dell'uguaglianza de'sei posti d'idrogeno nella benzina; III. Sulla costituzione della pseudo-toluidina; IV. Azione del bromo sul toluene; V. Azione del cianuro postassico sull'ansol-parasolfato di potassio; VI. Sopra due acidi nitro-fenol-solforici; VII. Sull'acido iodo-benzol-parasolforico (Insieme al signor E. Paternò); VIII. Osservazioni sul cresol di varie origini (Insieme al signor O. Simoncini), *Giornale di Scienze Naturale ed Economiche di Palermo* **5**, 208—256 [1869].

1869/1872. (13) Sugli alcoolii anisico ed metil-salicilico, *G.* **2**, 65—68 [1872] (mit Cannizzaro); vergl. *J.* **1872**, 387.

(14) Due isomeri acidi nitro-fenol-solforici, *G.* **2**, 443—448 [1872]; vergl. *J.* **1872**, 604.

(15) Sull'acido jodo-benzol-parasolforico, *G.* **2**, 448—450 [1872] (mit Paternò); vergl. *J.* **1872**, 587.

## IV. Abhandlungen aus dem Laboratorium von Körner in Mailand.

1874/1875. (16) Studi sull'isomeria delle cosiddette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio, *G.* **4**, 305—446 [1874]; vergl. *J.* **1875**, 229—366.

(17) Notizen über zwei neue Abkömmlinge der Phloretinsäure und über die Konstitution der letzteren, *B.* **7**, 1731 [1874] (mit P. Corbetta); vergl. *Notizia sopra due nuovi derivati dell'acido floretico*, *G.* **5**, 1—7 [1875] (mit Corbetta).

(18) Intorno a due acidi benzol-bisolforici ed ai loro rapporti con altri composti, *G.* **6**, 133—142 [1876] (mit Monselise); vergl. *B.* **9**, 583 [1876].

(19) Sulla costituzione dell'acido veratrico e del veratrol, *G.* **6**, 142—148 [1876]; vergl. *Ref. B.* **9**, 582 [1876].

1880. (20) Trasformazione dell'acido aspartico in acido fumarico, *Rend. R. Istit. Lomb.* <sup>65</sup> [2] **13**, 542—544 [1880] (mit Menozzi); vergl. *Ref. B.* **14**, 2239 [1881].

(21) Sintesi di due nuovi acidi isomeri al vanillico, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **13**, 741—747 [1880] (mit Bertoni); vergl. *B.* **14**, 847 [1881].

1881. (22) Eliminazione dell'azoto della tirosina, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **14**, 521 bis 525 [1881] (mit Menozzi); vergl. *Ref. B.* **15**, 529 [1882].

(23) Intorno ad alcuni prodotti di trasformazione della chinolina, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **14**, 401—405, 526—527 [1881]; vergl. *Ref. B.* **15**, 528 [1882].

(24) Sintesi della  $\beta$ -metil-piridina ( $\beta$ -picolina), *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **14**, 594—597 [1881] (mit Zanoni); vergl. *B.* **15**, 526 [1882].

1882. (25) Intorno all'acido caffeico ottenuto dalla Cincona cuprea, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **15**, 368—370 [1882]; vergl. *B.* **15**, 2624 [1882].

(26) Intorno all'olivile ed alcune sue trasformazioni, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **15**, 654—660 [1882] (mit Carnelutti).

1883. (27) Intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina ed altre sostanze analoghe, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **16**, 34—43 [1883] (mit Menozzi); vergl. *J.* **1883**, 1026.

<sup>65</sup>) Reale Istituto Lombardo di scienze e lettere (Rendiconti).

1884. (28) Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angustura, *Rend. R. Istit. Lomb.* [2] **16**, 320—324 [1883] (mit Böhringer); vergl. *Ref. B.* **16**, 2305 [1883].  
 (29) Intorno ad alcuni trasformazioni della ortonitranilina e delle ortodiammine, *Transunti R. A. L.*<sup>66</sup> [3] **8**, 219—222 [6. 4. 1884]; vergl. *B.* **17**, 572 [1884].
1887. (30) Intorno ad un nuovo acido isomerico all'aspartico, *G.* **17**, 104—109 [1887]; vergl. *J.* **1887**, 1653.  
 (31) Azione dell'ammoniaca sull'etere bromo-succinico, *G.* **17**, 171—176 [1887] (mit Menozzi); vergl. *J.* **1887**, 1658.  
 (32) Trasformazione degli acidi fumarico e maleico in acido aspartico e in asparagina, *G.* **17**, 226—231 [1887] (mit Menozzi); vergl. *J.* **1887**, 1533.  
 (33) Intorno ad alcuni nuovi derivati dell'acido isosuccinico, *G.* **17**, 425—441 [1887] (mit Menozzi); vergl. *J.* **1887**, 1654.  
 (34) Intorno ad alcuni nuovi derivati di sostituzione della benzina, *G.* **17**, 486—494 [1887] (mit Vezio Wender); vergl. *J.* **1887**, 710.
1888. (35) Intorno alla Siringa, un glucoside della *Syringa vulgaris*, *G.* **18**, 209—219 [1888]; vergl. *J.* **1888**, 2326.
1889. (36) Azione della metilammina sugli eteri maleico e fumarico, *G.* **19**, 422—432 [1889] (mit Menozzi); vergl. *B.* **22**, *Ref.* 737.
1891. (37) Intorno alla costituzione della frassina e frassetina, *G.* **21**, 452—454 [1891] (mit Biginelli); vergl. *J.* **1891**, 2181.
1893. (38) Intorno ad un omologo della asparagina ed alcuni derivati degli acidi omoaspartici, *R. A. L.*<sup>67</sup> [5] **2**, II 368—374 [1893]; vergl. *B.* **27**, *Ref.* 121 [1894].
1894. (39) Sulla preparazione della ortobibromo-anilina, *R. A. L.* [5] **3**, I 157—158 [1894]; vergl. *B.* **27**, *Ref.* 402 [1894].  
 (40) Azione del joduro metilico sulla dimetil-asparagina, *R. A. L.* [5] **3**, I 158—161 [1894] (mit Menozzi); vergl. *B.* **27**, *Ref.* 402 [1894].
1896. (40) Azione della dimetilammina sugli eteri dietilici degli acidi fumarico e maleico, *R. A. L.* [5] **5**, I 456—459 [1896] (mit Menozzi); vergl. *B.* **29**, *Ref.* 1118 [1896].
1903. (42) Intorno all'olivile e la sua composizione e costituzione, *R. A. L.* [5] **12**, I 122—125 [1903] (mit Vanzetti); vergl. *C.* **1903**, I 920.
1906. (43) Nuove ricerche intorno alle sostanze dette aromatiche a 6 atomi di carbonio, *R. A. L.* [5] **15**, I 525—526 [1906]; vergl. *C.* **1906**, II 323.  
 (44) Intorno alla sesta nitro-bibromo-benzina, *R. A. L.* [5] **15**, I 526—528 [1906] (mit Contardi); vergl. *C.* **1906**, II 323.  
 (45) Sesta nitro-bijod-benzina, *R. A. L.* [5] **15**, I 577—579 [1906] (mit Contardi); vergl. *C.* **1907**, I 541.  
 (46) La sesta nitro-tribromo-benzina ed alcuni suoi derivati, *R. A. L.* [5] **15**, II 580—588 [1906] (mit Contardi); vergl. *C.* **1907**, I 542.
1907. (47) I quattro binitroderivati della ortobibromo-benzina, *R. A. L.* [5] **16**, I 843—846 [1907] (mit Contardi); vergl. *C.* **1907**, II 453.
1908. (48) Alcuni derivati nitro-alogenati della benzina, dell'anilina e dell'acetanilide, *Annuario della Società Chimica di Milano 1908* (mit Contardi).  
 (49) Azione del bromo e dell'ipobromito sodico sopra la metanitro-anilina e sopra alcune metanitro-aniline alogeno-sostituite, *R. A. L.* [5] **17**, I 465—480 [1908] (mit Contardi); vergl. *C.* **1908**, II 45.  
 (50) Jodurazione della metanitro-anilina mediante joduro e jodata potassico, *R. A. L.* [5] **17**, I 679—690 [1908] (mit Belasio); vergl. *C.* **1908**, II 585.
1909. (51) Azione dell'ipoclorito di calcio sulla metanitro-anilina, *R. A. L.* **18**, I 93—103 [1909] (mit Contardi); vergl. *C.* **1909**, I 1156.

<sup>66</sup>) Atti della Reale Accademia dei Lincei (Transunti).

<sup>67</sup>) Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti).

1910. (52) Cinquanta anni di storia italiana (1860—1910). Pubblicazione fatta sotto gli auspicii del governo e della R. Accademia dei Lincei. Guglielmo Körner: *L'Industria chimica in Italia nel cinquantennio 1861—1910.*
1913. (53) Paranitro-aniline ortoalogenate e loro derivati, R. A. L. [5] **22**, I 823—836 [1913] (mit Contardi); vergl. C. **1913**, II 1038.  
(54) Dinitroderivati delle benzine metadialogenate, R. A. L. [5] **22**, II 625—634 [1913] (mit Contardi); vergl. C. **1914**, I 967.
1914. (55) Benzine nitrosostituite, ottenute dai corrispondenti aminoderivati, R. A. L. [5] **23**, I 281—286 [1914] (mit Contardi); vergl. C. **1914**, II 469.  
(56) La trinitro-benzina asimmetrica 1.2.4, R. A. L. [5] **23**, I 633—635 [1914] (mit Contardi); vergl. C. **1914**, II 983.  
(57) La trinitro-benzina vicinale 1.2.3; un nuovo trinitro-toluene e prodotti dinitro-alogeno-sostituiti corrispondenti, R. A. L. [5] **23**, II 464—471 [1914] (mit Contardi); vergl. C. **1915**, I 731.
1915. (58) Il quinto trinitro-toluene ( $\epsilon$ ) e prodotti dinitro-alogeno-sostituiti corrispondenti, R. A. L. [5] **24**, I 888—896 [1915] (mit Contardi); vergl. C. **1916**, I 1019.
1916. (59) Il sesto trinitro-toluene ( $\eta$ ) e prodotti dinitro-alogeno-sostituiti corrispondenti, R. A. L. [5] **25**, II 339—348 [1916] (mit Contardi); vergl. C. **1917**, I 743.

