

AUGUST KEKULÉ und seine Bedeutung für die Entwicklung der modernen organischen Chemie*

Von E. Rey

Chemische Abteilung der Aargauischen Kantonsschule Aarau

Einleitung

Nach ANTOINE LAURENT LAVOISIER bilden drei Dinge die Grundlage der chemischen Wissenschaft, nämlich «les faits, les mots et les idées». Wäre der große Franzose einer unserer Zeitgenossen gewesen, hätte er mit Sicherheit seinen Worten noch ein weiteres zugefügt: «l'histoire». Denn es gibt keinen besseren Weg, um zu einem tiefen Verständnis der Chemie zu gelangen, als das Eindringen in ihr geschichtliches Werden. Zu oft wird das eigentliche Wesen unserer Wissenschaft durch Anhäufung eines immensen Tatsachenmaterials verbaut, und man übersieht leicht, daß die heutige moderne Chemie, die für die Naturwissenschaften zu einer essentiellen Grundlage geworden ist, direkt und unmittelbar das Resultat vorangegangener Forschung widerspiegelt und durch andauernden zähen geistigen Einsatz erkämpft werden mußte. Nur im Zuge einer historischen Wertung kann die vergangene und die gegenwärtige Situation in der Chemie einigermaßen schlüssig beurteilt werden, und viele sogenannte zufällige Entdeckungen erweisen sich bei näherem Zusehen als gar nicht so zufällig, wie sie auf den ersten Blick vielleicht erscheinen mögen, sondern als notwendige Folgen der vorausgehenden meist harten geistigen Auseinandersetzung der Entdecker. Eine konsequent historisch fundierte Lagebeurteilung ist auch meistens der Ausgangspunkt für neue Fortschritte gewesen, was besonders den jungen Chemikern gesagt werden muß. In diesem Sinne auch sei der folgende Beitrag zum Thema zu verstehen.

Wenn man das Phänomen KEKULÉ in seiner ganzen Tragweite erfassen will, dann muß man kurz auf den Stand der Chemie um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts zurückblenden. Dabei soll man sich immer wieder von neuem bewußt werden, daß die organische Chemie als spezieller Zweig kaum hundertfünfzig Jahre alt ist. Natürlich wurden die von lebenden pflanzlichen und tierischen Organismen erzeugten Stoffe schon lange vor diesem Zeitpunkt in den Gang der chemischen Untersuchungen einbezogen. So hat z.B. der bedeutende

schwedische Chemiker WILHELM SCHEELE schon eine erstaunlich große Zahl organischer Verbindungen gekannt und neue dazu entdeckt. Später haben deutsche und hauptsächlich auch französische und englische Forscher eine Unzahl organischer Verbindungen aus Pflanzen und Tieren isoliert. Der Geist der Aufklärung war mit Vehemenz in die Laboratorien eingedrungen. Man glaubte zwar vorerst, es wohne diesen Stoffen eine besondere Kraft inne, die «vis vitalis» oder Lebenskraft, ohne die eine Herstellung im Glaskolben aus eindeutig anorganischen Stoffen prinzipiell unmöglich sei. Doch im Jahre 1828 gelang dem jungen FRIEDRICH WÖHLER die aufsehenerregende Synthese des Harnstoffs aus dem anorganischen Salz Ammoniumcyanat, die, zusammen mit der später von HERMANN KOLBE glänzend ausgeführten Totalsynthese der Essigsäure, den Beweis erbrachte, daß die in lebenden Organismen erzeugten Verbindungen auch ohne den weltanschaulichen Parameter «Lebenskraft», also nur mit Hilfe ganz gewöhnlicher chemischer Methoden, machbar sind. Die heute noch geltende Auffassung von der organischen Chemie, als die eigentliche Chemie der Kohlenstoffverbindungen, gewann nur langsam an Boden und wurde erstmals 1859 von KEKULÉ in seinem Lehrbuch¹ ganz klar ausgesprochen: «Wir definieren», so schrieb er, «die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Wir sehen dabei keinen Gegensatz zwischen organischen und anorganischen Verbindungen. Das, was wir mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnen und was man zweckmäßiger Chemie der Kohlenstoffverbindungen nennen würde, ist vielmehr nur ein spezieller Teil der reinen Chemie, den wir deshalb besonders abhandeln, weil die große Zahl und die besondere Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen ein spezielles Kennenlernen derselben nötig erscheinen läßt.»

Die rastlose und explosive Anhäufung experimenteller chemischer Tatsachen zu Beginn des neunzehnten Jahrhunderts führte aber offensichtlich zu keinen wesentlichen Erkenntnissen über die wahre Natur der organi-

* Vorgetragen an der Wintertagung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 5. Februar 1966 in Bern.

¹ Dr. AUGUST KEKULÉ, *Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, S. 11, Verlag Enke, Erlangen 1866.

schen Verbindungen, obwohl es nicht an Hypothesen gefehlt hat, die Ordnung in das wilde Gewirr der Empirie hätten bringen sollen. Es seien in diesem Zusammenhang die Radikaltheorie, die Substitutionstheorie und die Typenlehre erwähnt, über deren Sinn oder Unsinn heftige Diskussionen geführt worden sind². Fruchtbar wurde eigentlich die organische Experimentierkunst erst nach der Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, als sie sich mit den revolutionären und tragfähigen Ideen eines AUGUST KEKULÉ und seiner Schule kopulierte und damit die moderne organische Chemie ins Leben rief. Fast schlagartig rückten die Kohlenstoffverbindungen, insbesondere die aromatischen, in den Mittelpunkt des allgemeinen Interesses, und die Chemiker bauten eine phantastische Welt auf, die sich auch der gewiegteste Zauberlehrling in seinen kühnsten Träumen nicht vorgestellt hatte. Der Beginn dieser Emanzipation soll mit einer zusammengefaßten Zeittafel knapp veranschaulicht werden:

- 1806 Zum erstenmal die Bezeichnung «Organische Chemie» im Lehrbuch von BERZELIUS
- 1818 Beginn der Aufklärung der Natur der Fette durch CHEVREUIL
- 1824 Oxalsäure } Erste Synthese «organischer» Stoffe
- 1828 Harnstoff } durch WÖHLER
- 1830 Elementaranalyse (C, H, N) durch LIEBIG, DUMAS und ihre Schulen
- 1837 Radikaltheorie begründet durch DUMAS und LIEBIG
- Kontroversen um die Substitutionstheorie von DUMAS
- 1838 Definition der Säurefunktion durch LIEBIG
- 1849 Metallorganische Verbindungen von BUNSEN und FRANKLAND
- 1853 Typenlehre von GERHARDT
- 1856 Erster künstlicher Anilinfarbstoff von PERKIN
- 1858 KEKULÉ legt den Grundstein zur modernen Strukturchemie in der Abhandlung «Über die Konstitution und die Metamorphosen der organischen Verbindungen und die chemische Natur des Kohlenstoffs». Der Schotte COUPER und der Russe BUTLEROV gelangen unabhängig und etwa gleichzeitig zu ähnlichen Ansichten³.
- 1865 KEKULÉ gibt die Entdeckung der Benzolformel bekannt und stellt eine Theorie des aromatischen Zustandes auf in der Abhandlung «Über die Konstitution aromatischer Verbindungen».

Wer war KEKULÉ und was hat er geleistet?

Studien und Auslandsaufenthalte

FRIEDRICH AUGUST KEKULÉ wurde am 1. September 1829 in Darmstadt als jüngstes Kind aus zweiter Ehe einer Beamtenfamilie geboren. Er studierte, nach ausgezeichneten Absolvierung des humanistischen Gymnasiums, wo er seine Neigung zum räumlichen Denken erkannt hatte, vom Jahre 1847 weg Architektur an der nahen Universität Gießen. Dieser Umstand mag vielleicht auch der tiefere Grund sein, daß KEKULÉ zehn Jahre später ganz bewußt architektonische Prinzipien auf den

Bau von Molekülen anwendete und als erster Atome räumlich in ganz bestimmter Weise angeordnet hat. Aber in Gießen fesselten ihn LIEBIGS Chemische Experimentalvorlesungen mehr als die Baukunst, so daß er gegen den Willen seiner Familie das Risiko auf sich nahm, Chemiker zu werden. Vor dem Doktorat bei LIEBIG konnte er mit der Unterstützung seines reichen Stiefbruders CHARLES ein Jahr studienhalber in Paris verbringen, wo er mit den damals berühmtesten Chemikern, wie DUMAS, CAHOURS, WURTZ und PAYEN zusammentraf. Von entscheidender Bedeutung für seine späteren theoretischen Leistungen wurde seine tiefe Freundschaft mit dem gescheiten Elsässer GERHARDT, der zu jener Zeit die Typenlehre entwickelte.

1852 nahm KEKULÉ eine Stelle als Privatassistent in der Schweiz an, bei Dr. ADOLF VON PLANTA, einem früheren Mitarbeiter LIEBIGS. Auf Schloß Reichenau in der Nähe von Chur bearbeiteten die beiden Pflanzenalkaloide und analysierten Bündner Mineralquellen und Gesteine. Daneben benutzte KEKULÉ die Freizeit, um die reiche Fülle theoretischer Probleme aus der Pariser Zeit geistig zu verarbeiten.

1854 reiste er nach England, um bei einem weiteren Schüler LIEBIGS, Professor STENHOUSE in London, über Drogen zu arbeiten. Das Arbeitsklima war wenig befriedigend für ihn, und so beschäftigte er sich privatisime im Kreise einiger Freunde intensiv mit theoretischen Problemen. Anlässlich einer nächtlichen Fahrt durch die Straßen Londons produzierte ihm sein überreiztes Gehirn im Halbschlaf eine Vision, die ihn erkennen ließ, wie sich Atome verschiedener «Wertigkeit» miteinander verbinden können, wobei gleichartige Atome sich zu langen «Ketten» aneinanderlagerten. Erst mehrere Jahre später kondensierte sich dieses Traumgebilde, vereint mit neuen Beobachtungen, zu den Anschauungen der «Strukturtheorie». Auch KEKULÉS Entdeckung der Thioessigsäure ist eine schöne Frucht des Londoner Aufenthaltes.

Als Privatdozent in Heidelberg

1855 kehrte der Sechszwanzigjährige nach Deutschland zurück, habilitierte sich an der Universität Heidelberg und begann 1856 als Privatdozent seine Vorlesungstätigkeit neben dem Institut des großen Analytikers BUNSEN. ADOLF VON BAYER berichtet darüber in seinen «Erinnerungen»⁴ folgendes: «...Die jüngeren Chemiker können sich keine Vorstellung machen von dem Einfluß, den der junge KEKULÉ auf seine Zeitgenossen ausgeübt hat... Hingerissen von der neuen Lehre, welche später Strukturchemie getauft worden ist, ließ er vor seinen begeisterten Zuhörern das Gebäude der theoretischen Chemie erstehen, in dem wir noch heute wohnen...»

In die Heidelberger Zeit fallen KEKULÉS glänzende und wegweisende Veröffentlichungen, worin er die

² Vgl. EDV. HJILT, *Geschichte der organischen Chemie*, Verlag Vieweg, Braunschweig 1916.

³ Vgl. E. REY, 100 Jahre Benzolformel, *Chem. Rdsch.* 18 (1965) 45.

⁴ Adolf von Bayer's *Gesammelte Werke*, Band 1, S. XV, Verlag Vieweg & Sohn, Braunschweig 1905.

«Vierwertigkeit» und die «Verkettung» der Kohlenstoffatome konzipierte. Gegenüber der Radikal-, Substitutions- und Typentheorie betonte er die Notwendigkeit, «bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen». In der grundlegenden Arbeit *Über die Konstitution und die Metamorphosen der organischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs* vom März 1858⁵ sind auch sichere Anzeichen vorhanden, daß sie den Keim zur später postulierten Theorie der Aromaten enthält, was sich in folgender Aussage manifestiert: «Bei einer sehr großen Zahl organischer Verbindungen kann



Abb. 1. AUGUST KEKULÉ in Gent*

eine ‚einfachste‘ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere aber enthalten so viele Kohlenstoffatome im Molekül, daß für sie eine ‚dichtere‘ Aneinanderlagerung angenommen werden muß. Das Benzol z.B. und alle seine Abkömmlinge zeigen, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen hohen Kohlenstoffgehalt.» Wie er sich diese dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome vorgestellt hat, ist aus der Abhandlung nicht ersichtlich.

* Ich danke Herrn Professor KLAUS HAFNER, Technische Hochschule in Darmstadt, für die Beschaffung des bisher unveröffentlichten Bildes.

⁵ *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Band CVI, S. 129–159, ausgegeben den 19. 5. 1858.

Es war für eine klar formulierte Bekanntgabe der *Valenztheorie*, d.h. im speziellen der Lehre von der Vierwertigkeit und der Eigenverkettung der Kohlenstoffatome, durch KEKULÉ höchste Zeit gewesen, denn der schottische Chemiker COUPER und der Russe BUTLEROV hatten, unabhängig von KEKULÉ und ungefähr zur selben Zeit, mit ihm die Möglichkeit von Kohlenstoffketten bzw. vierwertigem Kohlenstoff in Betracht gezogen.

Als junger Professor in Gent

Im Herbst 1858 wurde KEKULÉ nach Gent (Belgien) berufen, wo er neun Jahre lang wirkte. Hier heiratete er sich 1862 mit STEPHANIE DRORY, einer reizenden Tochter, die leider kurz nach der Geburt des Sohnes Stephan überraschend starb. – KEKULÉ arbeitete mit großer Intensität an seinem modern angelegten *Lehrbuch der organischen Chemie*. Das bedeutende Werk übte auf das Denken und die theoretischen Vorstellungen der damaligen Chemiker einen enormen Einfluß aus und verhalf KEKULÉs kühnen Ideen zum Durchbruch. Die schönste und fruchtbarste Arbeit aber, die in Gent abgeschlossen worden ist, ist die Schöpfung der Benzoltheorie, zu deren außergewöhnlichen Entstehungsgeschichte wir weiter unten kritisch Stellung nehmen werden. Eine rege Korrespondenz verband KEKULÉ fast mit allen Ländern Europas, insbesondere auch mit seinem hochverehrten Lehrer LIEBIG und nicht zuletzt auch mit seinem Gegenspieler KOLBE, gegen dessen fulminante Attacken er sich dauernd zu verteidigen hatte. Seine bekanntesten Mitarbeiter in Gent waren BAYER, KÖRNER, DEWAR und LADENBURG.

Der Ruf nach Bonn

1867 erhielt KEKULÉ einen Ruf nach Bonn, wo er ein neues Institut beziehen konnte. Neben ihm wirkte der Zürcher LANDOLT als außerordentlicher Professor, dessen Name von dem viel benutzten Tabellenwerk *Landolt-Börnstein* her bekannt ist. Er las analytische und Elektrochemie. «Moderne chemische Theorien» und «Anorganische Experimentalchemie» waren die Gebiete von KEKULÉ. Von seinen Mitarbeitern seien folgende genannt: ANSCHÜTZ, CLAISEN, VAN'T HOFF und WALLACH. – 1875 lehnte KEKULÉ eine Berufung als Nachfolger LIEBIGS nach München ab. – 1876 heiratete er sich zum zweitenmal. Die Wahl der sechzehn Jahre jüngeren LOUISE HÖGEL war nicht eben glücklich. – Am 13. Juli 1896 starb KEKULÉ nach kurzer Krankheit, von allen betrauert und hochverehrt als Mensch und Wissenschaftler.

Die Entdeckung der Benzolformel und ihre psychologische Ausdeutung

In theoretischer Hinsicht war mit der Valenztheorie KEKULÉs ein Stand des Wissens erreicht worden, der genügte, um den Bau der meisten bekannten kettenförmigen

gen Verbindungen der Paraffinreihe zu begreifen. Hingegen gab das Benzol, dessen Formel C_6H_6 zwar auf einen ungesättigten Zustand hinwies, aber nicht die für ungesättigte aliphatische Verbindungen typische Reaktionsfähigkeit zeigte, noch viele Rätsel auf. Ganz ähnlich stand es mit einer Gruppe verwandter Stoffe, die KEKULÉ aufgrund ihres Geruches als «aromatische»⁶ bezeichnete. Immerhin hatte er schon 1858, wie oben dargelegt worden ist, die wichtige Annahme einer «dichteren» Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome in den erwähnten Verbindungen angenommen. Die geniale Hypothese einer ausgesprochen *ringförmigen* Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Benzol – eine Idee mit der die Aufklärung chemischer Strukturen sprunghaft vorwärtsschnellte – ist aber KEKULÉ erst einige Jahre später buchstäblich im Traum eingefallen:

«Während meines Aufenthaltes in Gent bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstraße. (*Das muß vor seiner Verheiratung Ende Juni 1862 gewesen sein.*) Mein Arbeitszimmer lag nach einer engen Seitengasse ... Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei andern Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichter ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich; auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.»

Diese eigenartige Traumgeschichte hat KEKULÉ fünf- undzwanzig Jahre später anlässlich der Jubiläumsfeier zur Benzoltheorie, die zu seinen Ehren von der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin veranstaltet worden war, mit folgenden einleitenden Sätzen bekanntgegeben: «Vielleicht ist es für Sie von Interesse, wenn ich durch *höchst indiskrete* Mitteilungen aus meinem geistigen Leben darlege, wie ich zu einzelnen meiner Gedanken gekommen bin.»

Die wirklich romantischen Umstände, unter denen KEKULÉ die Aufstellung der Benzolformel gelang – «elegante Junggesellenzimmer – am Kamin sitzend – mein Geist war bei andern Dingen – eine Schlange erfaßte den eigenen Schwanz, und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen» – sind von den Chemikern immer als sensationell und einmalig empfunden worden. Die an sich berechnete Frage, wie überhaupt eine neue Theorie zustande kommt, oder wie es zugeht, daß jemandem etwas Neues einfällt, ist eine Frage von allgemeinem Interesse, die aber weit in das vielschichtige Gebiet der Psychologie hineinreicht und kaum eindeutig beantwortet werden kann. Normalerweise wächst eine

Theorie langsam aus langen und vielfach verschlungenen Denkbemühungen der Forscher heraus, in einem äußerst verwickelten Vorgang, dessen Einzelheiten meist nicht erkannt werden können. Die reine Zufälligkeit eines genialen Einfalls, wie sie im Falle KEKULÉ vorzuliegen scheint, eine plötzliche Intuition, deren Wurzeln im metaphysischen Bereich liegen, ist für einen rational denkenden Chemiker schwer verständlich, wenn nicht geradezu suspekt. Und doch ist der Prozeß der wissenschaftlichen Hypothesenbildung, sei er nun rational faßbar oder nicht, gerade in der Chemie ein äußerst wichtiger und wirksamer Bestandteil der Forschung. In diesem Zusammenhang mag es von Interesse sein, zu erwähnen wie KEKULÉ'S Traum von zwei verschiedenen Seiten – einmal vom Zürcher Farbenchemiker HANS EDUARD FIERZ und in neuster Zeit vom Heidelberger Psychologen ALEXANDER MITSCHERLICH – interpretiert worden ist.

FIERZ sieht in der Schlange, die sich in den Schwanz beißt, das uralte alchemistische Symbol⁷ des Ouroboros, des Schwanzfressers. Es ist das Symbol der Einheit und der Vollendung und deshalb sinngemäß dem Benzolkreis wesensverwandt. Die Entdeckung der Benzolringformel und in der Folge der Benzoltheorie setzte gewissermaßen den Schlußstein in das Fundament der Strukturchemie des 19. Jahrhunderts. Die göttlich-dämonische Schlange in KEKULÉ'S Vision deutet wohl die Vollendung dieser Epoche an. Seltsam erscheint nur der Ausdruck von Hohn in den Zügen des Ouroboros. Dieser Hohn soll aber die weise Mahnung ausdrücken, daß die Vollendung, die greifbar nahe vor dem Träumer stand, nicht von langer Dauer sein kann, weil sie ja nur Menschenwerk ist.

Der Psychologe MITSCHERLICH geht davon aus, daß Träume in erster Linie dem Triebbedürfnis und nicht dem Erkenntnisstreben dienen⁸. Er meint, der dreiund-dreißigjährige KEKULÉ habe sich in mancher Hinsicht in einer durch Verzichtes gespannten Lage befunden. Seine «eleganten Junggesellenzimmer» waren nur ein schwacher Trost dafür, daß er allein in ihnen lebte und fast jede Nacht hindurch arbeitete. Dieser Zustand führte zu einer latenten Spannung zwischen intellektueller und animalischer Persönlichkeit. «Als sein Geist bei andern Dingen war» – er sagt nicht bei welchen, erscheint das Traumbild. Warum soll man nun nicht als stärkste Motivation die Liebesentbehrung eines Mannes in den besten Jahren als Reiz für das «höhnisch» sich darbietende Schlangenbild in Rechnung setzen? Die Schlange in KEKULÉ'S Traum wäre demnach keine Vertreterin einer intellektuellen Abstraktion (der Benzolformel), sondern das hallunzinierte Erlebnis einer entbehrten erotischen Befriedigung. Daß das Bild der Schlange, die den eigenen Schwanz erfaßt, auch noch als Benzolring gelesen werden kann, sei ein reiner Zufall. –

⁶ Vgl. A. COURTIN und H. SIGEL, Zur Wandlung des Begriffs der Aromatizität, *Chimia* 19 (1965) S. 407.

⁷ H. E. FIERZ-DAVID, *Die Entwicklungsgeschichte der Chemie*, Verlag Birkhäuser, Basel 1945.

⁸ *Zeit* 38 (1965) S. 19.

KEKULÉS Benzoltheorie

Auf alle Fälle steht mit Sicherheit fest, ob man nun der einen oder der anderen Traumdeutung den Vorzug gibt, daß diese Vision wesentlich dazu beigetragen hat, die theoretischen Grundlagen zu KEKULÉS Lehrbuch für das Kapitel «Aromatische Substanzen» solid ausreifen zu lassen. Er veröffentlichte sie am 27. Januar 1865 im *Bulletin de la Société Chimique de Paris*⁹. Damit war KEKULÉS geniale Benzoltheorie, d.h. die Theorie der

108 BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE.

ces principes permettra-t-elle de prévoir de nouvelles métamorphoses et de nouveaux cas d'isomérisie.

Qu'il me soit permis, en terminant, de faire une observation sur les formules rationnelles par lesquelles on pourrait représenter la composition des substances aromatiques et sur la nomenclature qu'il conviendrait de leur appliquer.

Il est vrai que les substances aromatiques présentent sous plusieurs rapports une grande analogie avec les substances grasses, mais on ne peut pas manquer d'être frappé du fait que sous beaucoup d'autres rapports elles en diffèrent notablement. Jusqu'à présent, les chimistes ont insisté surtout sur ces analogies; ce sont elles qu'on s'est efforcé d'exprimer par les noms et par les formules rationnelles. La théorie que je viens d'exposer insiste plutôt sur les différences, sans toutefois négliger les analogies qu'elle fait découler, au contraire, là où elles existent réellement, du principe même.

Peut-être serait-il bon d'appliquer les mêmes principes à la notation des formules, et, quand on a de nouveaux noms à créer, aux principes de la nomenclature.

Dans les formules on pourrait écrire, comme substitution, toutes les métamorphoses qui se font dans la chaîne principale (noyau); on pourrait se servir du principe de la notation typique pour les métamorphoses qui se font dans la chaîne latérale, lorsque celle-ci contient du carbone. C'est ce que l'on a tenté dans ce Mémoire pour plusieurs formules, en supprimant toutefois des formules typiques la forme triangulaire que la plupart des chimistes ont acceptée, en suivant l'exemple de Gerhardt, et que l'on ferait bien, selon moi, d'abandonner complètement à cause des nombreux inconvénients qu'elle entraîne.

Je ne dirai rien sur les principes que l'on pourrait suivre en formant des noms. Il est toujours aisé de trouver des noms qui expriment une idée donnée, mais tant qu'on n'est pas d'accord sur les idées, il serait prématuré d'insister sur les noms.

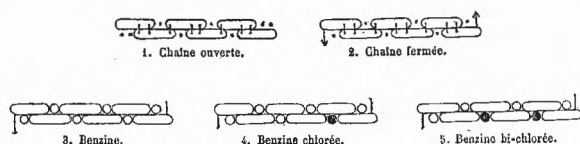


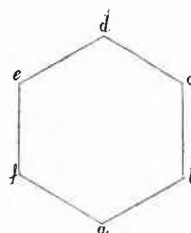
Abb. 2. Erste Benzolformel 1865 (Figur links unten mit der Bezeichnung 3. Benzine) aus dem *Bulletin de la Société Chimique de Paris*

aromatischen Verbindungen, geboren. Sein Schüler und Biograph¹⁰ RICHARD ANSCHÜTZ meint dazu ohne Übertreibung: «Keine andere Abhandlung hat so großes Aufsehen bei seinen Fachgenossen erregt, keine hat so unmittelbar die Entwicklung der organischen Chemie wissenschaftlich und technisch gefördert.»

⁹ M. AUGUST KEKULÉ, Sur la constitution des substances aromatiques, *Bulletin mensuel de la Société Chimique de Paris*, Séance du 27 Janvier 1865, p. 98–110.

¹⁰ RICHARD ANSCHÜTZ, *August Kekulé*, Bände 1 und 2, Verlag Chemie, Berlin 1929.

(553)



Pour les produits de substitution bromés, par exemple, on concevrait alors les modifications isomériques suivantes :

1° Benzine monobromée. Une seule modification ;

2° Benzine bibromée. Trois modifications : *ab*, *ac*, *ad* ;

3° Benzine tribromée. Trois modifications : *abc*, *abd*, *ace* ;

4° Benzine tétrabromée (comme pour le n° 2) ;

5° — pentabromée. Une seule modification ;

6° — hexabromée —

Pour les produits de substitution contenant deux éléments ou deux radicaux différents, le nombre des modifications sera le même tant qu'il n'y aura qu'un ou deux atomes d'hydrogène de remplacés ; il deviendra plus considérable pour les produits d'une substitution plus avancée. Si l'on prend la benzine bibromonitrée pour exemple, c'est-à-dire la substance de la formule empirique : $C_6H_3Br_2(N\Theta_2)$, on aura pour chacun des trois cas indiqués plus haut deux modifications différentes, l'une contenant les trois radicaux dans l'ordre : *Br*, *Br*, *N\Theta_2*, l'autre les renfermant dans l'ordre : *Br*, *N\Theta_2*, *Br*.

Seconde hypothèse. — Les six atomes de carbone qui constituent la benzine peuvent être regardés comme trois groupes, formés chacun de deux atomes, combinés entre eux par deux unités d'attraction, les trois groupes se trouvant réunis par une affinité seulement. Dans ce cas la benzine serait plutôt un triangle qu'un hexagone, et les six atomes d'hydrogène seraient de deux natures. Trois se trouveraient à l'extérieur, trois autres à l'intérieur ; ou

2^{me} SÉRIE, TOME XIX.

37

Abb. 3. Erste Sechseck-Benzolkern-Formel 1865 aus den *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique*

Wir wollen kurz die grundlegenden Folgerungen der Arbeit tabellieren :

1. Alle aromatischen Substanzen enthalten den Benzolring, der von ringförmig angeordneten unter sich vollkommen gleichwertigen Kohlenstoffatomen gebildet wird.
2. Der Kern hat noch sechs freie Valenzen.
3. Die aromatischen Substanzen entstehen durch Bindung von Atomen an den Benzolkern.
4. Die Isomerie zahlreicher Benzolderivate beruht auf der relativ verschiedenen Stellung am Benzolkern.
5. Die Struktur des Benzolkerns ist derartig, daß die sechs Kohlenstoffatome abwechselnd doppelt oder einfach gebunden eine geschlossene ringförmige Kette bilden.

Dazu warf er die umwälzend wirkende Frage auf: Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwertig, oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung, ungleiche Rollen? Die Gleichwertigkeit wurde später von seinen Schülern KÖRNER und LADENBURG bewiesen.

Eine eingehende Betrachtung widmete KEKULÉ auch den Substitutionsprodukten und brauchte zum erstenmal

den Begriff «Seitenkette». In einer ergänzenden Mitteilung vom 11. Mai 1865¹¹ brachte er dann die klassische *Sechseckformel* für den Benzolkern und diskutierte daran erfolgreich das Problem der Anzahl Stellungsisomerer.

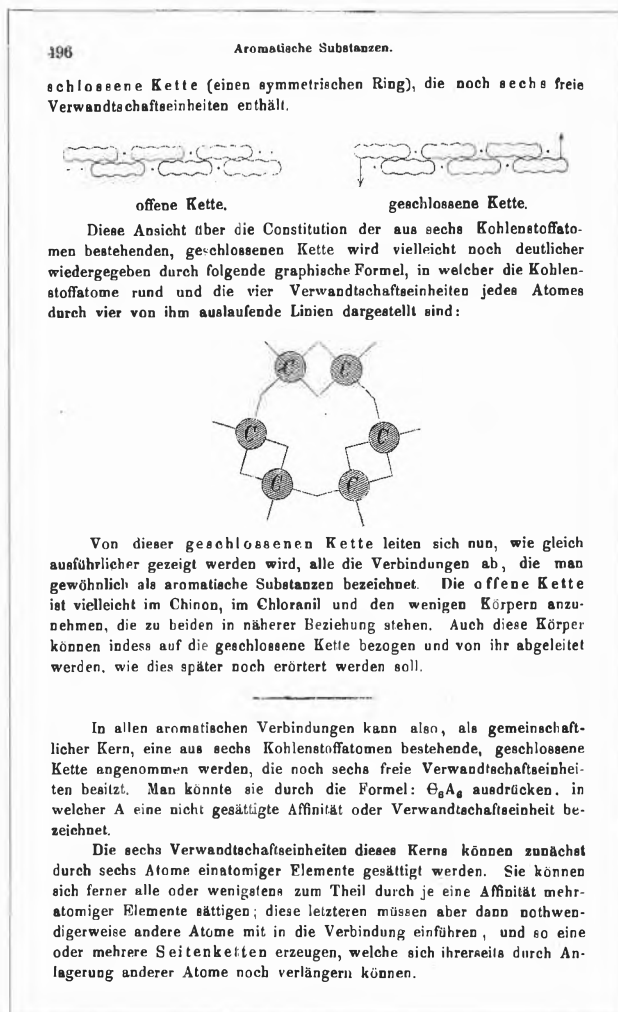


Abb. 4. Erste «Strukturformel» des Benzolkerns aus KEKULÉ'S Lehrbuch der Organischen Chemie, Band 2, 1866

Selten haben theoretische Überlegungen einen so stark befruchtenden Einfluß auf die Symbiose von Forschung und Industrie ausgeübt, wie die Benzoltheorie. Mit diesem Denkschema konnten nicht nur die Eigenschaften des Benzols, dem «subtilen und lieblichen Oleum», wie es schon JOHANN RUDOLF GLAUBER genannt hat, erfaßt werden, sondern ungezählte Derivate kamen noch dazu. Auch neue Ringsysteme wurden auf einmal erschlossen. KEKULÉ'S Theorie beherrschte für

Jahrzehnte die organische Chemie. Die wissenschaftliche Durchforschung des Steinkohlenteers war eine weitere Folge, die in der Darstellung von Tausenden neuen Verbindungen gipfelte und damit die gewaltige Entwicklung der bedeutenden Industrie der Teerfarben und zahlreicher weiterer Präparate ermöglichte und vorantrieb.

Alternativen zur klassischen KEKULÉ-Formel

Der Gedanke, daß bei Annahme von fixierten Doppelbindungen im Benzolring auch die erwarteten Isomeren aufgefunden werden müßten, ist bald nach Bekanntgabe der KEKULÉ'schen Formulierung wiederholt ausgesprochen worden. Bei der Behandlung dieser für die Benzoltheorie kritischen, wenn nicht geradezu lebenswichtigen Frage zeigte sich KEKULÉ wieder als Meister und echter Theoretiker, indem er diese wohlgezielten Einwände 1872 mit Hilfe der «Oszillationshypothese» elegant parierte. Trotzdem sind mehrere Modifikationen zur klassischen KEKULÉ-Formel vorgeschlagen worden, von denen aber die meisten in der modernen Theorie der aromatischen Verbindungen keine Bedeutung erlangt haben, mit Ausnahme der DEWAR-Formel. Aufgrund theoretischer Überlegungen wissen wir, daß die DEWAR-Formel in ihrer nicht planaren Form als Valenzisomere Verbindung zum Benzol eine gewisse Stabilität aufweisen könnte. Diese Theorie ist im Jahre 1963 durch die übersichtliche Synthese des DEWAR-Benzols von VAN TAMELEN aufs schönste bestätigt worden¹².

Schlußbemerkung

Ordnung ermöglicht geistige Herrschaft über die Natur. Das ist das Geheimnis und die große Wirkung, die in der KEKULÉ'schen Struktur- und Benzoltheorie liegen. Diese Denkmodelle ermöglichten den Chemikern während nahezu eines Jahrhunderts von einem erhöhten Standort aus, mit Feldstecher und einer guten topographischen Karte ausgerüstet, die Landschaft zu betrachten und die Fülle der Erscheinungen klar auseinanderzuhalten, Ortsbestimmungen vorzunehmen und Unbekanntes zu lokalisieren oder vorauszusehen. Auf diesen Aussichtspunkten, die nur mühselig zu erreichen sind, haben auch einige unserer Zeitgenossen, u. a. die Schweizer Nobelpreisträger PAUL KARRER, PAUL MÜLLER, TADEUS REICHSTEIN und LEOPOLD RUZICKA, lange und erfolgreich verweilt. – Daß Feldstecher und Landkarte nicht bis zu den weitesten Horizonten reichen und das heute so stark veränderte Landschaftsbild nicht mehr ganz zu deuten vermögen, das wollen wir unserem Altmeister der organischen Chemie, AUGUST KEKULÉ, gerne verzeihen.

¹¹ M. AUGUST KEKULÉ, associé de l'Académie, Note sur quelques produits de substitution de la Benzine, *Bulletins de l'Académie Royale de Belgique* 34, p. 551–563.

¹² E. E. VAN TAMELEN und S. P. PAPPAS, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 3297.