

## OTAZNÍKY HISTORIE BENZENU

## MIROSLAV NOVÁK

Katedra učitelství a humanitních věd, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, Praha 6  
miroslav.novak@vscht.cz

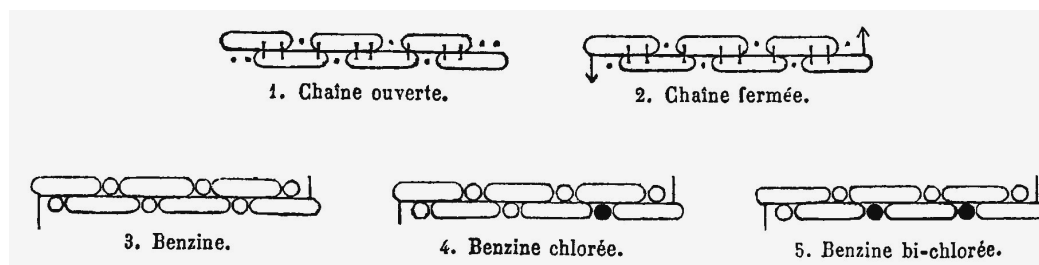
Došlo 16.9.13, přijato 17.1.14.

Klíčová slova: benzen, historie

V roce 1890 se na berlínské radnici konala slavnost, která vešla do dějin pod názvem Benzolfest nebo také Benzolfeier (benzenová slavnost/oslava), uspořádaná na počest 25. výročí objevu struktury benzenového jádra Augustem Friedrichem Kekulém v roce 1865. Slavnost byla velkolepá, byl dokonce pozván i císař Vilém II (zdvořile se omluvil), zúčastnila se jí řada významných chemiků (např. Adolf Baeyer, August W. Hofmann) a zdravice pronesli zástupci londýnské Chemical Society a pařížské Société Chimique. Kekulé sám to popsal slovy: "Nikdy předtím v historii vědy nebyla žijící osoba oslavována svými kolegy takovým způsobem. Nikdy předtím nikdo neuspořádal oslavy vědecké práce po pouhých 25 letech."<sup>1</sup> Rok 1890, kdy byl na počest Kekulého "objevu" uspořádán Benzolfest spadl do mírového období ekonomické prosperity Evropy. Prusko svoje politické a hospodářské úspěchy po vyhrané válce s Rakouskem (1866) a Francií (1870–71) dávalo mimo jiné najevo velkolepými oslavami různých výročí a osobností. Tak byla např. v roce 1876 založena slavná tradice bayreuthských Wagnerovských slavností a o něco později byl uspořádán i zmíněný Benzolfest. Zatímco nikdo nezpochybňuje autorství Wagnerových skladeb, u Kekulého jména a jeho priorit se vyskytuje celá řada otazníků: Kekulé, nesporně výtečný chemik a pedagog, je stále v řadě učebnic a prací veleben jako geniální objevitel organické strukturální teorie a přede-

vším struktury benzenového jádra, původnost jeho "benzenové teorie" je však velmi sporná. Pochybnosti o Kekulého prioritě se v minulosti objevily již několikrát (např. v práci<sup>2</sup>), teprve však v nejnovější době doznaly obecnějšího rozšíření<sup>3–6</sup> a práce s tímto zaměřením se objevily i v Chemických listech<sup>7,8</sup>.

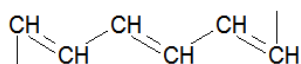
Benzen jako sloučenina byl ovšem objeven o řadu desetiletí dříve za zajímavých okolností. V roce 1790 ve Velké Británii uskutečnil William Murdoch první praktické pokusy s osvětlováním plynem získávaným suchou destilací uhlí, v roce 1815 John Taylor obdržel patent na získávání osvětlovacího olejového plynu pyrolýzou tuků a mastných olejů při ca 600 °C a v roce 1819 si David Gordon patentoval výrobu "portable gas", což byl komprimovaný olejový plyn<sup>9</sup> určený pro odběratele nepřípojené na plynový rozvod. Během komprese olejového plynu a jeho zavádění do velkého měděného plynojemu, z něhož byly plněny přenosné plynojemy, bylo pozorováno, že se v aparatuře hromadí olejovitá kapalina, která snižovala svítivost plynu a v zimě ucpávala ventily a trubky (teplota tuhnutí benzenu je 5,5 °C). To vedlo v roce 1820 Gordona k tomu, že požádal Michaela Faradaye, aby zjistil, o jakou látku jde a našel příčinu jejího vzniku. Faraday pečlivě danou látku frakcionoval a analyzoval, a jako hlavní složku našel "bicarburet of hydrogen" (tj. "dikarbid vodíku"). Kromě "bicarburetu" určil ještě dvě další látky, které byly později identifikovány jako buten a roztok směsi uhlovodíků C<sub>3</sub>–C<sub>8</sub> v benzenu<sup>10</sup>. V publikovaném článku<sup>11</sup> "bicarburetu" sice nepřiradil vzorec, ale analyticky našel, že na 1 váhový díl vodíku připadá 12 váhových dílů uhlíku – vzhledem k používané ekvivalentové váze uhlíku A<sub>C</sub>=6 by takový vzorec byl C<sub>2</sub>H (proto *b*icarburet). Mimochodem, jak vyplývá z jeho objemových měření, Faraday byl ve skutečnosti velmi blízko dnešnímu sumárnímu vzorci C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Objev benzenu tedy skutečně proběhl tak, jak to v nadsázce uvedl A. W. Hofmann ve své úvodní řeči na Benzolfestu<sup>12</sup>: "Celá věc začala kusem ucpané plynové trubky".



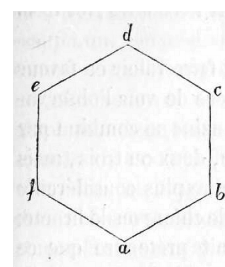
Obr. 1. Příklady Kekulého vzorců aromatických sloučenin z práce<sup>14</sup>. (1) – Otevřený řetězec, (2) – uzavřený řetězec, (3) – benzen, (4) – chlorbenzen, (5) – dichlorbenzen; velký ovál – uhlík, kroužek – vodík, černý kroužek – chlor. Tyto Kekulovy vzorce bývají v literatuře označovány jako "klobásové"

Název "benzol" se poprvé vyskytl v Liebigově redakční poznámce v Mitscherlichově článku z roku 1834 (cit.<sup>13</sup>); Mitscherlich sám použil název "benzin". Kekulé ve svých francouzsky psaných člancích používal název "benzine". Dnes samozřejmě výraz "benzin" má jiný význam.

V roce 1865, jak bylo po 25 letech oslavováno na Benzolfestu, Kekulé údajně jako první vysvětlil cyklickou strukturu benzenu. Jeho "cyklický" vzorec, který publikoval v bulletinu pařížské chemické společnosti<sup>14</sup> (obr. 1),



Obr. 2. Překreslený vzorec benzenového jádra z obr. 1, schéma 2



Obr. 3. Šestiúhelníkový útvar z Kekulovy práce<sup>15</sup>

měl ovšem k dokonalosti velmi daleko a označit jej za "objev struktury benzenu" je dosti přehnané; podobně jsou nedokonalé uvedené vzorce dalších sloučenin.

Uhlíkovou kostru uzavřeného řetězce (chaîne fermée, na obr. 1) lze překreslit do tvaru na obr. 2. Z obr. 1 i 2 je patrné, že cyklickou strukturu Kekulé pouze verbálně deklaroval, ale způsob uzavření kruhu nijak nenaznačil

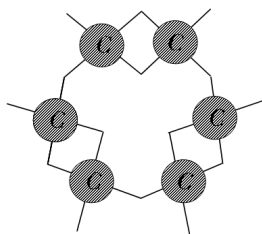
Kekulův vzorec z <i>Lehrbuch</i> , Bd.II, 1866	Překreslený vzorec	Současný strukturální vzorec	Kekulův vzorec z <i>Lehrbuch</i> , Bd.II, 1866	Překreslený vzorec	Současný strukturální vzorec
<b>Diazobenzolchlorid.</b> 		 1-chlor-2-fenyldiazen	<b>Diphenyl.</b> 		 difenyl
<b>Azobenzol.</b> 		 azobenzen, difenyldiazen	<b>Diamido-diphenyl (Benidina.)</b> 		 benzidin, difenyl-4,4'-diamin
<b>Amido-azobenzol.</b> 		 4-aminoazobenzen, 4-(fenyldiazenyl)anilin	<b>Diazo-amidobenzol.</b> 		 diazaminobenzen, 1,3-difenyltriaz-1-en

Obr. 4. Původní, překreslené a současné vzorce některých sloučenin z Kekulových knih – viz text (současné vzorce kresleny úmyslně tak, aby rozložením odpovídaly Kekulého vzorcům; polohy Cl a H v Kekulého vzorcích chlorfenyldiazenu a diazoaminobenzenu jsou nejednoznačné)

a takto nakreslený vzorec je iracionální. Tečky na schématu (2) na obr. 1 jsou pak zcela matoucí a je patrné, že s polohou vodíkových atomů si Kekulé zřejmě nevěděl rady.

První šestiúhelníkový útvar (obr. 3) se objevuje v práci otištěné v Bulletinu královské belgické akademie<sup>15</sup>. Jakkoliv Kekulé sám i pozdější historikové chemie tvrdili, že šlo o strukturální vzorec benzenu, není tomu tak. V této práci Kekulé napsal: "*Benzen tedy bude reprezentován šestiúhelníkem, jehož šest atomů vodíku obsazuje jeho vrcholy*", a stejnou formulaci opakovatel i v pozdějších německy psaných publikacích<sup>16–18</sup>. To, co se může zdát jako nepřesný nebo jinak myšlený popis šestiúhelníkové struktury benzenu, byl ve skutečnosti chybný náhled na tuto strukturu: Kekulé skutečně předpokládal, že vrcholy šestiúhelníku jsou tvořeny atomy vodíku. Kekulého šestiúhelník tedy byl pouze jakousi "vodíkovou obálkou" a spojovací čáry mezi vrcholy neoznačovaly chemické vazby, ale pouhé geometrické spojnice vrcholů. Nadto tato "obálka" postrádala jakkoliv naznačené spojení s uhlíkovými atomy jádra, nemohlo tedy jít o "strukturální vzorec" benzenu. Tento závěr, jakkoliv překvapující, potvrzuje několik málo vzorců z druhého svazku *Lehrbuch* z roku 1866 (cit.<sup>19</sup>) – Kekulé jich používal velmi střídavě – ze kterých je patrné, že substituující amino- nebo azoskupiny (v "klobásovém" tvaru) jsou inkorporovány do vrcholů šestiúhelníkového útvaru a právě tak jsou nesprávně spojeny cykly ve vzorcích difenylu a benzidinu. Překreslíme-li tyto vzorce, abychom se zbavili "klobás" a porovnáme-li je se současnými strukturálními vzorci (obr. 4), je tato skutečnost jasně patrná: žádný šestiúhelník v Kekulého pojetí v pracích z roku 1865 a 1866 nepředstavuje vzorec benzenu, nýbrž pouze zmíněnou "vodíkovou obálku".

Teprve v roce 1867, tedy dva roky po objevu oslaveném na Benzolfestu, se v knize *Chemie der Benzolderivate*<sup>19</sup> na str. 4 objevuje vzorec uhlíkového jádra benzenu, i když v nepříliš dokonalé podobě a bez zakreslených vodíkových atomů (obr. 5). Je s podivem, že Kekulé tohoto vzorce v této knize použil právě jenom jednou. V celé knize, jinak jistě se značným úsilím zkompilevané, je strukturálních vzorců minimum. Jde především o "klobásové" vzorce (příklady na obr. 6), hojnost v té době již zastaralých typových vzorců, které nedokonale znázorňují strukturální uspořádání organických sloučenin (náhodně vybrané

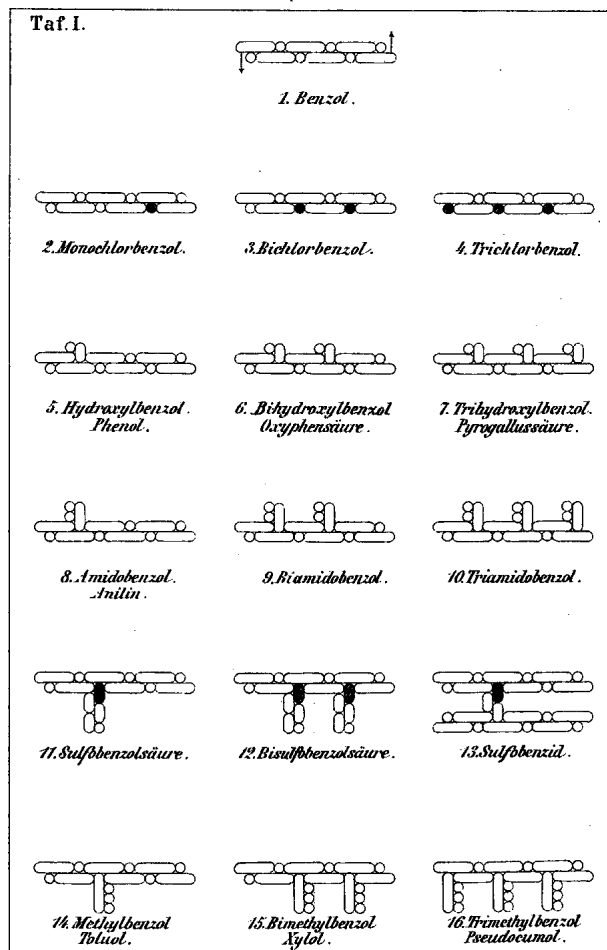


Obr. 5. Šestiúhelníkový model uhlíkové kostry benzenového jádra s dvojnými vazbami

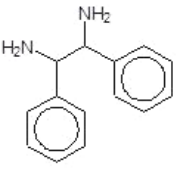
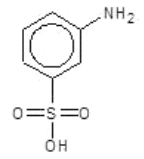
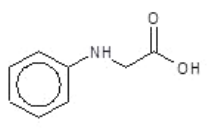
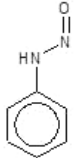
příklady na obr. 7) a na str. 252 zcela stejné šestiúhelníkové "obálkové" vzorce jako v *Lehrbuch* (viz obr. 4). Jejich společný výskyt se vzorcem z obr. 5 ve stejné publikaci podporuje představu Kekulého nekonzistentních názorů na strukturu benzenu.

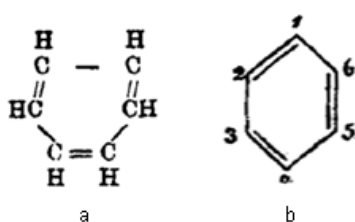
Klasická podoba "Kekulého" vzorce benzenu, šestiúhelníku se střídavými dvojnými vazbami mezi uhlíkovými atomy a zakreslenými vodíkovými atomy se kupodivu neobjevila poprvé v některé Kekulého práci, ale v pracích Graebeho<sup>20</sup> a Ladenburga<sup>21</sup> (obr. 8). Ladenburg se svým vzorcem nebyl spokojen, neboť si uvědomoval, že u takto naznačené struktury, tj. cyklohexa-1,3,5-trienu, by byly možné vždy dva různé orthoderiváty lišící se polohou dvojných vazby (obr. 9), které ve skutečnosti neexistují.

Kromě "Kekulého" vzorce benzenu byly navrženy různé alternativní vzorce, zčásti jako reflexe na znázornění tří dvojných vazeb v benzenu, což neodpovídalo jeho chemickému chování (příklady na obr. 10). Některé sloučeniny, odpovídající těmto vzorcům byly později skutečně



Obr. 6. Příklady strukturálních "klobásových" vzorců aromatických sloučenin z *Chemie der Benzolderivate*

Kekulého typové vzorce	Současné vzorce
$\text{N}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\Theta_2\text{H}_5)_2 \\ \Theta_2\text{H}_4 \\ \text{H}_2 \end{array} \right.$ <p>Aethyliden-diphenyl-diamin.</p>	 <p>1,2-difenylethan-1,2-diamin</p>
$\text{N} \left\{ \begin{array}{l} \Theta_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \Theta \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right.$ <p>Phenyl-sulf-aminešure</p>	 <p>3-aminobenzenesulfonová kyselina</p>
$\Theta_3\text{H}_2\Theta \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{N} \cdot \Theta_6\text{H}_5 \\ \text{H} \\ \Theta \end{array} \right.$ <p>Phenyl-glyocoll.</p>	 <p>N-fenylglycin</p>
$\Theta_6\text{H}_4(\text{N}\Theta) \left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right. \text{N}.$ <p>Nitroso-anilin</p>	 <p>N-nitrosoanilin</p>

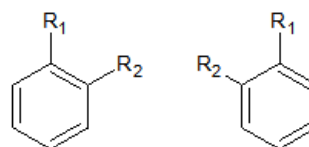
Obr. 7. Příklady typových vzorců z *Chemie der Benzolderivate*

Obr. 8. Cyklické šestiúhelníkové vzorce benzenu podle a) Graebeho (zkreslení je zřejmě důsledkem špatné sazby), b – Ladenburga

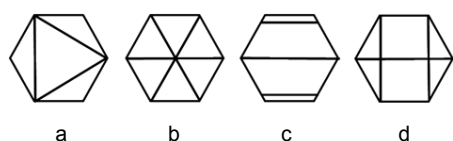
syntetizovány, např. tzv. "Dewarův benzen", *trans*-bicyklo [2.2.0]hexa-2,5-dien, (obr. 10c), a tzv. "Ladenburgův benzen", prisman, tetracyklo[3.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,6</sup>]hexan (obr. 10d), nejde ale o benzen.

Kekulé ve své práci z roku 1872 (cit.<sup>25</sup>) shrnul tyto návrhy struktury benzenu včetně vzorce (b) na obr. 8,

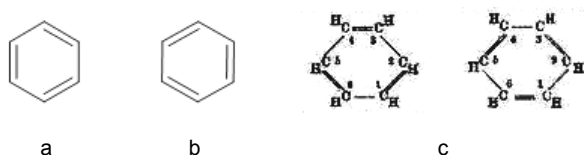
o kterém prohlásil, že jde o "schéma ... vyjadřující nyní hypotézu, kterou jsem původně sdělil" (sic!) a aby eliminoval Ladenburgovy výtky stran možnosti dvou orthoderivátů, dovršil své teoretické úvahy navržením "oscilačního vzorce" (obr. 11), kdy mezi dvěma mezními stavy, majícími charakter cyklohexatrienu, dvojně vazby velmi rychle oscilují, takže jednotlivé atomy uhlíku se chovají jako rovnocenné. Tak bylo možné vysvětlit převahu substitučních reakcí aromatických sloučenin nad adičními reakcemi. Oscilační teorie zřejmě představuje hlavní Kekulého přínos k teorii benzenového jádra. Kekulé napsal kolem třice-



Obr. 9. Možné orthoderiváty cyklohexa-1,3,5-trienu



Obr. 10. Některé navržené alternativní struktury benzenu podle různých autorů; a – Havrez<sup>22</sup>, b – Claus<sup>23</sup>, c – Dewar<sup>24</sup>, d – Ladenburg<sup>21</sup>, v případech (a), (c) a (d) jde o plošné průměty prostorových struktur

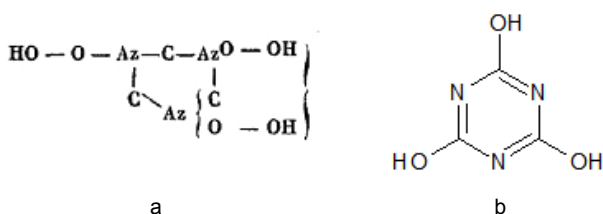


Obr. 11. Mezní stavy struktury benzenového jádra (a, b); (c) – originální Kekulého vzorce z práce<sup>25</sup>

ti prací, zabývajících se aromatickými sloučeninami, ovšem šestiúhelníkový vzorec benzenu v nich použil omezeně a většinou chybně.

Priority Kekulého, halasně zdůrazňované německými chemiky a nakonec i jím samým, jsou problematické. Pojem cyklické aromatické sloučeniny zavedl jako první do organické chemie Couper vzorcem kyseliny kyanurové (1,3,5-triazin-2,4,6-triol)<sup>26</sup> (obr. 12) sedm let před Kekulém (Couper ovšem používal ekvivalentové váhy kyslíku  $A_{\text{O}}=8$  a nesprávně zakreslil polohu hydroxylových skupin) a cyklickou strukturu molekuly benzenu navrhl čtyři roky před Kekulém ve své dlouho opomíjené práci Loschmidt<sup>27</sup>.

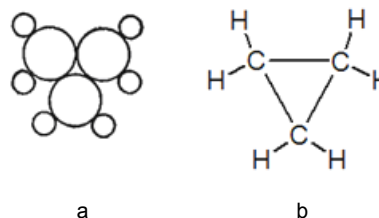
Loschmidt, vědom si toho, že "nenasyčenost" ("Unvollständigkeit") benzenového jádra souvisí s přítomností násobných vazeb, přičemž ale "tato nenasyčená jádra dosud nikdy v nesčetných experimentech, které byly s těmito látkami prováděny, nebyla nasycena, zejména ne vodíkem ve stavu zrodu", se nesnažil nějakým způsobem do struktury benzenu dvojně vazby umístit, jak to provedl později (a *de facto* chybně) Kekulé, a dospěl k závěru, že "je nemožné ... dospět k definitivnímu výsled-



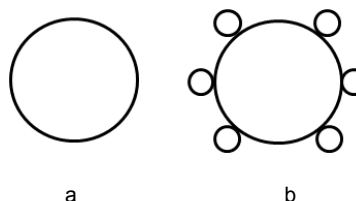
Obr. 12. Kyselina kyanurová podle Coupera (a) a současný vzorec (b)

ku, ..., a naše rozhodnutí musíme ponechat in suspenso, jelikož naše konstrukce nejsou dosud zcela odpovídající". To se ve světle dnešní znalosti struktury benzenového jádra jeví jako rozumné stanovisko. Nicméně mu bylo jasné, že jde o **cyklickou** (zdůrazněno autorem) sloučeninu, jak je patrné z komentáře ke vzorci cyklopropanu (obr. 13), který vlastně předpověděl, neboť v r. 1861 nebyl ještě znám: "Toto zřetězení uhlíkových atomů ... není nepravděpodobné, dokonce, jak **později uvidíme u fenyly** (zdůrazněno autorem), **v mnoha případech představuje nejvíce akceptovatelný předpoklad**". Aby obešel problematické explicitní vyjádření struktury benzenového jádra v aromatických sloučeninách (nazval je "Phenylreihe Gruppe", tj. skupinu fenylové řady, obsahující jádro (ein Kern)  $C_6^{VI}$ ), znázornil schematicky cyklické uhlíkové jádro benzenu kruhem (obr. 14a) představujícím "sechstelliges Element" (šestivaznou částici), jak ostatně vyplývá ze vzorce  $C_6^{VI}$  a benzen jako toto jádro se šesti malými kroužky znázorňujícími vodíkové atomy (obr. 14b). Je pozoruhodné, že toto grafické pojetí benzenového jádra do jisté míry odpovídá dnešnímu způsobu vyjádření aromaticity, tj. kroužku uvnitř cyklu, který představuje kruh  $\pi$ -elektronů. Loschmidt ve své publikaci uvedl 121 cyklických vzorců aromatických sloučenin a u aromatických heterocyklických sloučenin dokonce správně použil a lokalizoval dvojně vazby, takže vzorce jsou identické se současnými (viz např. Loschmidtův vzorec kyseliny kyanurové na obr. 15a; na obrázku jsou pro srovnání také uvedeny dva vzorce této sloučeniny z Kekulého *Lehrbuch* – rozdíl je markantní).

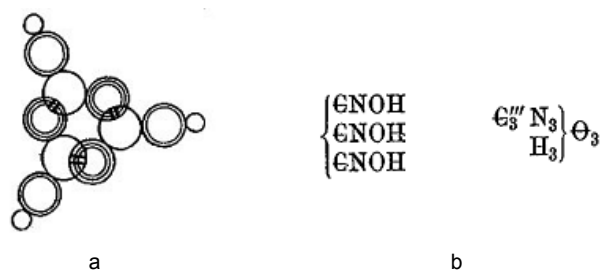
Pokud Kekulé ve své práci<sup>28</sup> o jedenáct let později tvrdil, že "ve všech aromatických látkách může být přijata



Obr. 13. Loschmidtův vzorec cyklopropanu; (a) schéma 68 v práci<sup>29</sup>; (b) formálně překreslený vzorec



Obr. 14. Loschmidtovo znázornění cyklického charakteru benzenového jádra (a) a benzenu (b); schémata 184 a 185 v práci<sup>29</sup>



Obr. 15. Kyselina kyanurová; (a) podle Loschmidta (schéma 154 v práci<sup>29</sup>); jednoduchá kružnice – uhlík, dvojitá kružnice – kyslík, trojitá kružnice – dusík, malý kroužek – vodík. (b) podle Kekulého<sup>17</sup>; škrtnuté atomy uhlíku a kyslíku označují "dvojobjemovou atomovou váhu" rovnou dvojnásobku ekvivalentové váhy, tedy shodnou s dnešní atomovou hmotností, tři čárky u atomu uhlíku ve vzorci vpravo naznačují "trojvalentnost"

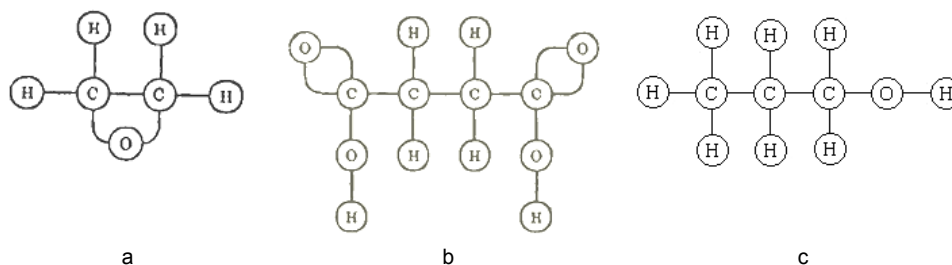
jedna společná skupina, **jádro** (zdůrazněno autorem), sestávající ze šesti atomů uhlíku", pak jenom opakovale Loschmidtovu formulaci jádra  $C_6^{VI}$ , přičemž použil dokonce stejného označení (ein Kern).

Kekulého žák a životopisec Anschütz konstatoval v přetisku původní Loschmidtovy publikace<sup>29</sup>, že "Loschmidt uveřejnil své názory na konstituci aromatických sloučenin čtyři roky před Kekulém. Pokud by tyto názory byly publikovány ve významném chemickém časopise, byly by skutečně způsobily významný rozruch a přispěly by podstatnou měrou k rozvoji chemie." To je z pera Kekulého žáka významné ocenění, Anschütz ovšem neříká, ve kterém časopise to mělo být. Jednak rozsah Loschmidtovy práce odpovídá spíše knižnímu vydání (mj. 368 grafických vzorců na přiložených tabulkách), jednak v té době nejvýznamnější německý chemický časopis, Liebigovy *Annalen*, nepřipadal prakticky v úvahu, vzhledem k Liebigově silně odmítavému stanovisku k rakouským chemikům<sup>30</sup>. V odmítavém až pohrdavém vztahu "říšských" Němců vůči Rakušanům a v jejich nacionalismu je možné spatřovat i přehnané zdůrazňování Kekulého zásluh, což mělo za výsledek houževnatě udržovanou představu o Kekulém jako o "skutečném zakladateli strukturální chemie"<sup>31</sup>. Anschütz přitom věděl<sup>32</sup>, že Kekulé znal Loschmidtovy (a

také Crum Brownovy<sup>33</sup>, příklady na obr. 16) grafické vzorce organických sloučenin, neboť Kekulé explicitně oba autory cituje (poznámka 2 na str.100, cit.<sup>14</sup>): "Pro větší jasnost předkládám na konci tohoto článku tabulku uvádějící grafické vzorce většiny zmiňovaných látek. ... Tato forma ... mi připadá výhodnější než úpravy navržené pány Loschmidtem a Crum Brownem."; Kekulého "grafické vzorce" jsou ovšem "klobásové". Dalším důkazem toho, že Kekulé Loschmidtovy vzorce znal, je jeho dopis Erlenmeyerovi ze 4. ledna 1862 (cit.<sup>34</sup>), z něhož je patrné, že je evidentně nepochopil: nazval je "confusions Formeln" (zmatené vzorce), zřejmě slovní hříčkou s Loschmidtovým "constitutions Formeln". Čtenář si jistě učiní vlastní úsudek, které vzorce byly více zmatené.

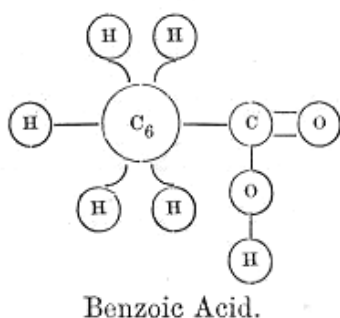
Lze si oprávněně položit otázku, v čem mělo spočívat prvenství Kekulého a co se vlastně oslavovalo jako 25. výročí v roce 1890 na Benzolfestu: cyklické vzorce sedm let před Kekulém navrhl Couper<sup>26</sup>, cyklickou strukturu benzenu čtyři roky před Kekulém Loschmidt<sup>27</sup> a strukturální vzorce Crum Browna<sup>35</sup> publikované rok před Kekulém byly evidentně dokonalejší než Kekulého "klobásové" vzorce. Není bez zajímavosti, že Crum Brown evidentně vycházel při zobrazování aromatických sloučenin z Loschmidtova vzorce benzenu (příklad na obr. 17). Pokud by Kekulého prvenství mělo spočívat v přeměně Loschmidtova kruhového vzorce benzenu v šestiúhelník, je to trochu málo; Kekulé zpočátku dokonce váhal, zda benzenu připsat šestiúhelníkovou nebo trojúhelníkovou strukturu<sup>15,16</sup>. Přitom ani tvar šestiúhelníku Kekulé nepoužil jako první: v Laurentově knize<sup>36</sup> z roku 1854 je tento tvar použit několikrát, i když ne zcela v dnešním smyslu (příklad na obr. 18). Oscilační teorie benzenového jádra, vysvětlující na základě tehdejších znalostí chemické chování benzenu s převažujícími substitučními reakcemi, pochází až z roku 1872.

Ve svém projevu na Benzolfestu Kekulé tvrdil<sup>37</sup>, že cyklická struktura benzenového jádra jej napadla ve snu, kdy se mu zjevil *uroboros* (*ouroburos*, *ουροβορος*), had požírající svůj ocas, starý alchymický symbol nekonečnosti a opakující se proměny (obr. 19). Pokud Kekulé skutečně takový sen měl, pak velmi nápadná grafická podoba *urobora* a Loschmidtova vzorce benzenového jádra naznačuje těžko vyvratitelné pochybnosti.

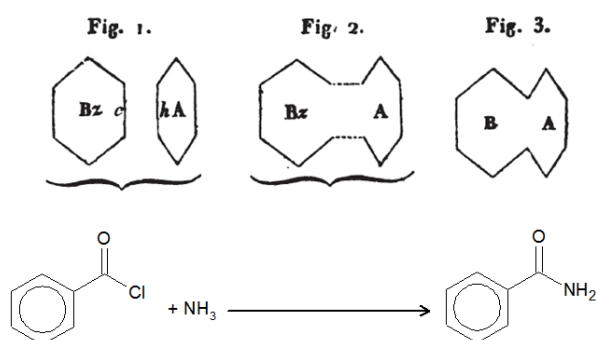


Obr. 16. Crum Brownovy strukturální vzorce; (a) oxiran, (b) kyselina jantarová, (c) propan-1-ol





Obr. 17. Crum Brownův vzorec kyseliny benzoové

Obr. 18. Reakce benzoylchloridu s amoniakem z práce<sup>36</sup>; Bz – benzoylchlorid, A – amoniak, c a h jsou reagující atomy chloru a vodíku; zajímavé je, že Laurent předpokládal existenci reakčního meziprojektu (Fig. 2)

## LITERATURA

- Schultz G.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1265 (1890).
- Anschütz R.: *August Kekulé*. Bd. I, Verlag Chemie, Berlin 1929.
- Wiswesser W. J.: *Aldrichimica Acta* 22, 17 (1989).
- Wotiz J. H. (ed.): *The Kekulé Riddle*, Cache River Press, Clearwater/Vienna 1993.
- Noe Ch., Bader A.: *Chem. Br.* 1993, 176.
- Bader A., Parker L.: *Phys. Today* 54, 45 (2001).
- Wiswesser W. J.: *Chem. Listy* 84, 1062 (1990).
- Drašar P., Valter B., Paleta O.: *Chem. Listy* 97, 1027 (2003).
- Annon.: *Dinglers Polytech. J.* 12, 249 (1823); 19, 161 (1826).
- Kaiser R.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7, 345 (1968).
- Faraday M.: *Philos. Trans. R. Soc. London* 115, 440 (1825).
- Kekulé F. A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 1302 (1890).
- Mitscherlich E.: *Ann. Pharm.* 9, 39 (1834).
- Kekulé A.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3, 98 (1865).
- Kekulé A.: *Bull. Acad. R. Sci. Belg., ser. 2*, 19, 551 (1865).
- Kekulé A.: *Ann. Chem. Pharm.* 137, 129 (1866).
- Kekulé A.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, Band II, str. 514. F. Enke, Erlangen 1866.
- Kekulé A.: *Chemie der Benzolderivate oder der Aromatischen Substanzen*, str. 22. F. Enke, Erlangen 1867.
- Kekulé A.: *Lehrbuch der organischen Chemie*, Band II, str. 744. 1866
- Graebe C.: *Ann. Chem.* 146, 66 (1868).
- Ladenburg A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 2, 140 (1869).
- Havrez P.: *Principes de la Chimie unitaire: théorie des atomicités et des types*. Noblet et Baudry, Paris 1865.
- Claus A. K. L.: *Theoretische Betrachtungen und deren Anwendungen zur Systematik der organischen Chemie*. Freiburg 1867.
- Dewar J.: *Proc. R. Soc. Edinburgh* 6, 82 (1867).
- Kekulé A.: *Ann. Chem. Pharm.* 162, 77 (1872).
- Couper A. S.: *C. R. Acad. Sci.* 46, 1157 (1858); *Ann. Chim. Phys.* 53, 469 (1858); *Philos. Mag.* 16, 104 (1858).
- Loschmidt J.: *Chemische Studien. A. Constitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung*. Carl Gerold's Sohn, Wien 1861.
- Kekulé A.: *Ann. Chem. Pharm.* 162, 77 (1872).
- Anschütz R.: *Konstitutions – Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung von J. Loschmidt*. W. Engelmann, Leipzig 1913.
- Liebig J.: *Ann. Pharm.* 25, 339 (1838).
- Darmstaedter L., Oesper R. E.: *J. Chem. Educ.* 4, 697 (1927).
- Anschütz R.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 45, 539 (1912).
- Crum Brown A.: *J. Chem. Soc.* 18, 230 (1865).
- Gillis J. B.: *Kekulé und seine Benzolformel. Leben und Wirken von Kekulé in Gent*. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
- Crum Brown A.: *Trans. R. Soc. Edinburgh* 23, 707



Obr. 19. Obrázek urobora z řeckého alchymického manuskriptu; uvnitř je nápis hen to pan (jedno je vše)

- (1864).
36. Laurent A.: *Méthode de Chimie*, str. 408, 411, 414, 417, 418. Mallet-Bachelier, Paris 1854.
37. Kekulé A.: *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 23, 1302 (1890).

**Novák M.** (*Department of Social Sciences, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Unclearities in the History of Benzene**

The priority of discovery of cyclic benzene structure is traditionally ascribed to F. A. Kekulé. However, several articles from the middle of 19th century suggest different facts. Cyclic formulae of organic compounds were proposed by Couper seven years before Kekulé. The cyclic structure of benzene superior to that of Kekulé was published four years earlier by Loschmidt, and Crum Brown designed more correct structural formulae one year prior to Kekulé's imperfect "sausages". On top of that, the first Kekulé's formulae from 1865, for which he was celebrated at the Benzolfest in 1890, by no means represented correct structural formula of benzene.