

## Kekulé reüssiert – trotz Popper\*\*

**Jerome A. Berson\***

### 1. Können wir von der Wissenschaftsphilosophie lernen, wie wir in der Forschung vorgehen sollen?

Im antiken Griechenland, zur Zeit von Aristoteles (384–322 v.Chr.) und Plato (427–347 v.Chr.), überlappten die Bereiche der Wissenschaft und der Philosophie, häufig sogar in der Arbeit einer einzelnen Person. Seit den Zeiten von Francis Bacon (1561–1626), wenn nicht schon früher, wollen einige Wissenschaftsphilosophen uns Richtlinien aufzwingen, wie wir in der Wissenschaft vorzugehen hätten, und in einigen Fällen versuchten sie sogar zu belegen, dass die Ereignisse, Entdeckungen, Theorien und Streitfälle der Wissenschaft – kurz gesagt die Elemente der Wissenschaftsgeschichte – sich mit ihren Richtlinien decken. Einige Autoren von Lehrbüchern, selbst oft keine aktiven Forscher, haben mehrere Fassungen dieser Richtlinien als von ihnen vermittelte „wissenschaftliche Methode“ kodifiziert.

Zumindest zum Teil als Antwort auf die Zwänge der Spezialisierung haben sich die Bereiche Philosophie und Wissenschaft im Laufe der Jahrhunderte von einander entfernt, und die Wissenschaftler interessierten sich immer weniger für die Philosophie, wenn man von rühmlichen Ausnahmen wie Descartes, Mach, Bohr und Einstein absieht. Beziehungen zwischen den Praktikern beider Seiten sind heute kaum noch zu finden. Ja einige sehr präsente und einflussreiche Wissenschaftler<sup>[1, 2]</sup> äußern sogar echte Feindseligkeit gegen die Absichten der Philosophie, vor allem gegen die der Wissenschaftsphilosophie. Aber auch die aktiven Forscher, die Beiträge der Philosophie nicht aus Prinzip ablehnen, denken wenig über eine Aktivität nach, die unsere Altvorderen intensiv beschäftigt hat.

Ich glaube jedoch, dass trotz Weinberg, Feynman und anderen, die der Philosophie skeptisch gegenüberstehen, diejenigen unter uns, die ihre eigene Unwissenheit erkennen, so viel über dieses Thema erfahren möchten, dass sie

vernünftig über das urteilen können, was uns moderne Wissenschaftsphilosophen sagen, und selbst entscheiden können, inwieweit es für ihre wissenschaftliche Arbeit von Bedeutung ist. Vielleicht kommen wir dabei zu dem Schluss, dass die Philosophen unsere und ihre Zeit vergeuden, aber vielleicht erfahren wir auch etwas, das uns bei unserer eigenen Arbeit helfen kann. Dazu müssen wir uns jedoch zumindest bis zu einem gewissen Maß mit den zentralen Themen der Wissenschaftsphilosophie vertraut machen.

Dieser kleine Beitrag kann selbstverständlich keine umfassende Diskussion des komplexen Themas bieten. Er soll vielmehr als eine erste Untersuchung der Wechselwirkung einer philosophisch abgeleiteten Richtlinie mit den Ereignissen einer wirklichen wissenschaftlichen Entdeckung verstanden werden.

### 2. Popper verbietet die Ad-hoc-Rettung widerlegter Theorien

Ich wage zu behaupten, dass unter den modernen Wissenschaftsphilosophen Sir Karl Popper einer der ganz wenigen ist, dessen Name den meisten Chemikern wenigstens bekannt ist. In dem berühmten Buch *Logik der Forschung*, dessen deutsche Fassung 1934 erschienen ist<sup>[3]</sup> und dem später ein weiterer Band folgte,<sup>[4]</sup> entwickelte Popper einen Satz an Regeln, anhand derer die Kriterien für die Akzeptabilität von Theorien genau und logisch analysiert werden können, und definierte, wie Wissenschaftler vorgehen sollten, um die Gültigkeit von Theorien zu testen. Das zentrale Thema von Poppers Wissenschaftsphilosophie ist, dass Fortschritt nur mit Hilfe einer Reihe von *Vermutungen und Widerlegungen* möglich ist. Die Hauptaufgabe des Experimentators ist nach Popper, der sagt, dass eine Theorie nie als richtig *bewiesen* werden kann, die Mutmaßungen des Theoretikers zu *falsifizieren*, d.h. als falsch zu beweisen. Wir müssen selbst eine oberflächliche Untersuchung dieser sehr einflussreichen und kontroversen Ideen auf eine spätere Studie verschieben, doch könnte es aufschlussreich sein, hier wenigstens eine Folge dieser Art der Falsifizierung zu untersuchen.

Popper forderte,<sup>[3]</sup> dass eine Theorie, wenn sie erst einmal verkündet ist, nicht als Antwort auf Experimente, die ihr zu widersprechen scheinen, geändert werden darf. Dieses Verbot, eine direkte Konsequenz der Falsifizierungsstrategie, kann man einfach als Fair Play interpretieren, da es kaum möglich ist, ein Ziel, das sich bewegt, empfindlich zu treffen. Popper lästerte über die „Kriegslisten“, vor allem über die

[\*] Prof. J. A. Berson  
Department of Chemistry  
Yale University  
225 Prospect Street, P.O. Box 208107  
New Haven, CT 06520-8107 (USA)  
Fax: (+1) 203-432-6144  
E-mail: jerome.berson@yale.edu

[\*\*] Ich danke R. Hoffmann, J. M. McBride und J. S. Siegel für ihre hilfreichen Kommentare.

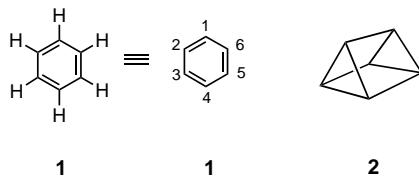
Hilfshypothesen, die Theoretiker manchmal verwenden, um eine Theorie zu retten, die durch mit ihr scheinbar nicht vereinbare Befunde bedroht ist.

„Bezüglich der Hilfshypothesen setzen wir fest, nur solche als befriedigend zuzulassen, durch deren Einführung der „Falsifizierbarkeitsgrad“ des Systems nicht herabgesetzt, sondern gesteigert wird. ... Ein Beispiel einer unbefriedigenden Hilfsannahme wäre [eine], die keinerlei falsifizierbare Konsequenzen hätte, sondern nur die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wiederherstellte.“

Im Folgenden befassen wir uns mit einem berühmten (und famos fruchtbaren) Beispiel für die Rettung einer Theorie. Wie wir sehen werden, entwertet das intellektuelle Gedankengebäude, das zu diesem Zweck vorgebracht wurde, Poppers scharfe Kritik an Hilfshypothesen.

### 3. Kekulés Benzol

1865 schlug August Kekulé die Cyclohexatrienstruktur für Benzol ( $C_6H_6$ ) vor.<sup>[5, 6]</sup> In den Originalveröffentlichungen von Kekulé findet man nicht wirklich die Formel **1** für Benzol,<sup>[7, 8]</sup> aber es besteht kein Zweifel daran, dass er sich



genau das vorgestellt hat. In seiner verbalen Beschreibung<sup>[6]</sup> entsteht die Struktur konzeptionell durch die Cyclisierung eines offenkettigen 1,3,5-Hexatriens zu einem symmetrischen, sechsgliedrigen Kohlenstoffring, wobei jedes Kohlenstoffatom an ein Wasserstoffatom gebunden ist. Zusätzlich nahm er explizit an, dass die Wasserstoffatome alle äquivalent sind.

Unsere Untersuchung konzentriert sich auf eine der Hauptargumentationen, die dann dazu dienen sollten, die Theorie zu testen – die Übereinstimmung der bekannten Zahl an unterscheidbaren Isomeren von mehrfach substituiertem Benzol mit der von der Theorie vorausgesagten Zahl.

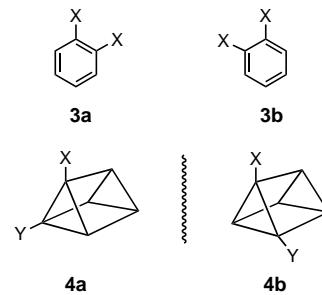
### 4. Ladenburgs Einwand

Die erste Reaktion der Chemikergemeinde auf Kekulés Theorie war sehr positiv, doch 1869 äußerte Albert Ladenburg in einer Diskussion ernsthafte Kritik an Kekulés Formel; Ladenburg war Laborassistent von Kekulé in Gent gewesen. Die Kritik erschien gedruckt in der Veröffentlichung,<sup>[9]</sup> in der Ladenburg die Prismenstruktur **2** für Benzol als Alternative zu Kekulés Cyclohexatrienstruktur vorschlug. Der einleitende Absatz dieser Arbeit fasste das Problem kurz und prägnant zusammen:

„Schon vor mehreren Jahren hatte ich Gelegenheit, Hrn. Kekulé darauf aufmerksam zu machen, dass die vom ihm gegebene ... graphische Formel des Benzols der Hypothese nicht genügt, dass hier [die] 1.2 und 1.6-[Bindungen] ungleich sein müssten...“

Die Kekulé-Struktur führt also zu einer Schwierigkeit, wenn das Molekül zwei Nicht-Wasserstoffatome in *ortho*-Position trägt, denn dann sollte man zwei Strukturisomere, **3a** und **3b**, erwarten. Doch man hatte, völlig unabhängig von der Synthesemethode, immer nur ein *ortho*-Isomer identifizieren können.

Ladenburgs Prismenstruktur **2** ist frei von diesem Mangel. Heute wissen wir jedoch, dass die Prismenstruktur bei zwei nichtäquivalenten *ortho*-Substituenten ebenfalls zu zwei Isomeren (**4a** und **4b**) führen würde, die allerdings Enantiomere



sind (Bild und Spiegelbild können nicht zur Deckung gebracht werden) und nicht Strukturisomere. Was Enantiomerie ist, wurde erst fünf Jahre später erkannt, als van't Hoff und Le Bel die Theorie der Stereochemie formulierten. Es war van't Hoff selbst, der bald darauf auf diesen Fehler in Ladenburgs Theorie hinwies.<sup>[10]</sup>

Auch wenn die Prismenstruktur also ebenfalls ihre Schwierigkeiten hatte, hing die Berechtigung von Ladenburgs Einwand gegen Kekulés Struktur nicht davon ab, dass die Prismenstruktur richtig war. Vielmehr hatte er auf ein sehr wesentliches Hemmnis für Kekulés Theorie hingewiesen. Seine Argumente hätten sogar ihre Widerlegung sein können.

### 5. Kekulés Hilfshypothese

Kekulé brauchte drei Jahre, um auf diese Attacke zu reagieren.<sup>[11]</sup> Entscheidend ist, dass er keines der vielen denkbaren Ausweichmanöver versuchte. Dazu gehörte die Möglichkeit, dass sich die Eigenschaften der beiden Isomere, die nach seiner ursprünglichen Theorie zu erwarten waren, so sehr ähnelten, dass die beiden Verbindungen experimentell nicht zu unterscheiden waren. Auch war das Prinzip, über die Isomerenzahl zu argumentieren, unter logischen Gesichtspunkten angreifbar, weil das Fehlen von Isomeren in größerer Zahl als von einer Theorie vorausgesagt ein negatives Kriterium ist, d.h., man kann nie sicher sein, dass nicht künftig noch weitere Isomere gefunden werden.

Stattdessen schlug er eine völlig neue und beispiellose Hypothese vor, die seine ursprüngliche Theorie erheblich modifizierte. Diese Hypothese wurde später von anderen als schnelle Oszillation der Bindungen in Benzol formuliert, bei der jede Doppelbindung zu einer Einfachbindung wird und umgekehrt. Es ist sehr interessant, dass Kekulé bei seiner Modifizierung der Cyclohexatrien-Theorie, wie Gero<sup>[12]</sup> ausführte, nicht wirklich eine Oszillation von Bindungen vorschlug. Hier kann die modifizierende These von Kekulé nur kurz beschrieben werden. Sie brachte eine neue Theorie für die tatsächlichen Bindungskräfte in Benzol ins Spiel, die seiner Meinung nach durch die Häufigkeit von Stößen zwischen den Atomen im Molekül bestimmt werden, wobei diese Stöße nicht zufällig, sondern in einer beliebigen und unveränderlich zugewiesenen Reihenfolge erfolgen. Er entwickelte diese zentrale Idee, ohne sie aus existierenden Theorien oder Experimenten abzuleiten. Der Vorschlag war eine atemberaubend kühne (aber selbstverständlich falsche) Begründung für das Valenzkonzept. Seine operativen Folgen *im Hinblick auf die experimentellen Tests, die 1872 verfügbar waren*, waren die gleichen wie die der Formulierung als Bindungoszillationen, zu der er später vereinfacht wurde.

Kekulés neue These lief auf die Behauptung hinaus, dass er in Benzol Doppel- und Einfachbindungen nur schrieb, um der Vierbindigkeit von Kohlenstoff Genüge zu tun, nicht um die wirkliche Situation zu beschreiben. In Wirklichkeit sollten die Bindungen in Benzol nicht den vertrauten Einfach- und Doppelbindungen der aliphatischen Verbindungen entsprechen. Vielmehr sollten alle C-C-Bindungen in Benzol *äquivalent* sein. Vorläufig empfahl er seine Stoßtheorie als die beste Erklärung für diesen neuartigen Bindungstyp.<sup>[13]</sup>

Die überarbeitete Theorie enthielt somit drei Elemente: 1) Benzol ist Cyclohexatrien; 2) trotzdem ist das Molekül ein reguläres Sechseck, in dem alle C-C-Bindungen gleich sind und in dem vor allem gilt  $C1-C2 = C1-C6$ ; 3) die *Erklärung* für die offensichtliche Unvereinbarkeit der Aussagen 1 und 2 liefert die Stoßtheorie-Hilfshypothese. Man erkennt, dass die zweite Hypothese noch leichter als die erste mit der Methode der Isomerenzahl angegriffen werden kann, denn der experimentelle Nachweis zweier *ortho*-Isomere würde die zweite widerlegen, die erste dagegen bestätigen. Diese Angreifbarkeit der zweiten Hypothese ist allerdings inhärent und wird durch die nur als Erklärung fungierende Stoßtheorie-„Rettungs“hypothese nicht gesteigert. Die Überarbeitung von Kekulés Benzoltheorie verletzt somit Poppers Forderung,<sup>[3]</sup> „nur solche [Hilfshypothesen] als befriedigend zuzulassen, durch deren Einführung der „Falsifizierbarkeitsgrad“ des Systems nicht herabgesetzt, sondern gesteigert wird.“

Für Kekulés brillante List gab es nicht nur zu seiner Zeit keine theoretische Rechtfertigung, sondern es sollte sogar noch weitere sechzig Jahre dauern, bis diese durch das Aufkommen des quantenmechanischen Konzepts der Delokalisierung in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts möglich wurde. Die Modifizierung war einfach nur ein Mittel, um die Cyclohexatrienstruktur zu retten. Walter Hückel<sup>[14]</sup> nannte sie eine Verlegenheitshypothese.

Die Geschichte der Organischen Chemie zeigt, dass Kekulés Theorie nahezu von allen Organikern des 19. Jahrhunderts angewendet wurde, obwohl die meisten sie

nicht wirklich verstanden. Die enormen Erfolge in der präparativen Chemie und die Entdeckung einer Vielzahl neuer Reaktionen und Strukturen in dieser Zeit gelangen in einer Atmosphäre der wachsenden Überzeugung, dass *warum auch immer* die C1-C2- und C1-C6-Bindungen in Benzol strukturell äquivalent sind, wie Kekulé behauptete hatte. Selbst Ladenburg gab schließlich zu, dass Kekulés Struktur seinem Prisma oder anderen vorgeschlagenen Alternativen wahrscheinlich überlegen war.

## 6. Theorie und Experiment stehen sich zeitgebunden gegenüber

Zur Zeit Kekulés lagen Untersuchungsmethoden wie die Röntgen- und die Elektronenbeugung sowie die Schwingungs- (IR und Raman) und die NMR-Spektroskopie, die heute direkte Informationen über die Molekülsymmetrie und über die tatsächlichen Bindungslängen liefern und damit den modernen Chemiker davon überzeugt haben, dass die Hypothese äquivalenter C-C-Bindungen in Benzol richtig ist, noch in weiter Ferne. Nach den Regeln von Popper hätte Kekulés Benzoltheorie – als wegen Nichtfalsifizierbarkeit ungültig – unverzüglich aufgegeben werden müssen.

Poppers Forderung nach der erweiterten Testbarkeit einer jeden Theorie, die mit Hilfe von Ad-hoc-Hypothesen gerettet wurde, berücksichtigt die historischen Rahmenbedingungen nicht, die zum Zeitpunkt ihrer Aufstellung gelten. Wie bald soll eine solche Theorie verworfen werden? Kann es nicht sein, dass – wie im Benzolfall – Voraussagen, die von einer Theorie gemacht oder durch sie impliziert werden, in der Zukunft überprüfbar werden?

## 7. Schlussfolgerungen

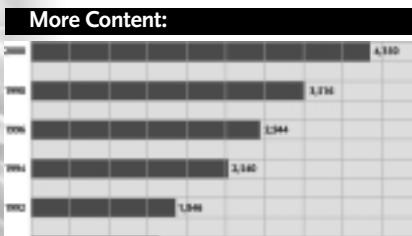
Die Frage, ob eine Theorie logisch überprüfbar ist, dürfte für den praktisch tätigen Chemiker kaum von großer Bedeutung sein. Bei unserem täglichen Kontakt mit der Natur leiten uns alle möglichen Arten von Theorien; einige davon sind experimentell getestet, einige logisch überprüfbar, aber noch nicht getestet und *einige auf keine derzeit bekannte oder vorstellbare Art überprüfbar*. Man kann vernünftigerweise nicht erwarten, dass der Fortschritt in der chemischen Forschung so lange stillsteht, bis die Mittel endlich an den Tag gekommen sein werden, mit denen eine Theorie nach den Regeln der Falsifizierungsmethode getestet werden kann. Daher muss unsere Entscheidung, ob wir eine Theorie weiterhin nutzen wollen, auf pragmatischen Überlegungen basieren: Sagt sie neue Phänomene voraus oder hilft sie, eine Sammlung an Informationen zu interpretieren?

Dass sich Kekulés Theorie schließlich als überprüfbar erwies, half den Chemikern Ende des 19. Jahrhunderts nicht. Hätte die Organikergemeinde damals aber Poppers Bedingung angewendet und Kekulés Benzolformel verworfen, hätte das den Fortschritt in jener Zeit erheblich verzögert. Da die Regel „keine Ad-hoc-Rettungsmaßnahmen“ für die Falsifizierungsstrategie von zentraler Bedeutung ist, zeigen Fälle wie der hier beschriebene, warum wir Versuchen widerstehen sollten, die unsere Forschungsanstrengungen auf dieses Prokrustesbett zwingen wollen.

- [1] „Scientist at Work: Steven Weinberg“: J. Glanz, *New York Times*, New York, **2000**, 25. Januar, S. F1.
- [2] R. Feynman (Hrsg.: J. Robbins), Perseus Books, Cambridge, MA, **1999**, S. 195–196. Ich hörte Feynman das selbst bei einem Mittagessen im Caltech Athenaeum 1959 sagen.
- [3] K. R. Popper, *Logik der Forschung*, 10. Aufl., Mohr, Tübingen, **1994** (Erstausgabe bei Julius Springer, Wien, 1935).
- [4] K. R. Popper, *Conjectures and Refutations: The Growth of Scientific Knowledge*, Routledge and Kegan Paul, London, **1993** (Nachdruck der 5. überarbeiteten Auflage von 1989, Erstausgabe 1963).
- [5] A. Kekulé, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1865**, Nouvelle Serie 3, 98.
- [6] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1866**, 137, 129.
- [7] A. J. Rocke, *Ann. Sci.* **1985**, 42, 355, zit. Lit.
- [8] S. G. Brush, *Stud. Hist. Philos. Sci.* **1999**, 30, 21, zit. Lit.
- [9] A. Ladenburg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, 2, 140.
- [10] J. H. van't Hoff, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1876**, 9, 1881.
- [11] A. Kekulé, *Ann. Chem. Pharm.* **1872**, 162, 77.
- [12] A. Gero, *J. Chem. Educ.* **1954**, 31, 201.
- [13] Eine aufschlussreiche moderne Diskussion der Frage, warum die C-C-Bindungen in Benzol alle gleich lang sind, findet man in P. Hiberty, D. Danovich, A. Shurki, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7760, zit. Lit.
- [14] W. Hückel in *Theoretical Principles of Organic Chemistry*, Vol. 1, Elsevier, Amsterdam, **1954**, p. 642.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++

## More of the Best, Every Year



### More Service:

- 1996: - Notification of forthcoming "Hot Papers" on the Internet
- 1997: - Supporting Information available on the Internet
- 1998: - Press releases on important communications
- 1999: - *Angewandte Chemie* goes Online with Wiley InterScience ([www.interscience.wiley.com](http://www.interscience.wiley.com))
  - Notification of VIPs (Very Important Papers)
  - Simultaneous Publication of German and English versions
- 2000: - New section
  - Essays has its debut
  - *Angewandte* is now covered by Medline in addition to a plethora of other databases

What else would you like to see in *Angewandte*?

E-mail your suggestions to:  
[angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

**WILEY-VCH**

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany  
Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348  
e-mail: [sales-journals@wiley-vch.de](mailto:sales-journals@wiley-vch.de), <http://www.wiley-vch.de>