

281. Eug. Bamberger: Ueber die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will).

Veranlasst durch eine soeben erschienene Abhandlung der HHrn. Ciamician und Angeli¹⁾, erlaube ich mir, einige Ansichten über den in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand einer später nachfolgenden Experimentaluntersuchung als Einleitung voranzuschicken.

Die Additionsfähigkeit, durch welche dreiwertige Stickstoffatome charakterisirt sind und welche auf ihrer Neigung zum Wechsel der Valenzstufe beruht, fehlt dem Pyrrol und seinen Homologen. Diese Körper vermögen sich ebenso wenig mit Säuren (bei Gegenwart von viel Wasser) salzbildend zu vereinigen, als sie die Fähigkeit besitzen, mit Halogenalkylen zu quaternären Ammoniumsalzen zusammenzutreten²⁾. Das Pyrrol besitzt den Charakter einer Basis in so geringem Grade, dass man es — seinen Funktionen nach — vielmehr als Kohlenwasserstoff oder Phenol bezeichnen könnte.

Diese Thatsachen veranlassen mich zu der Annahme, dass das Stickstoffatom in den genannten Substanzen als fünfwerthiges Element auftritt. (Vielleicht sind auch andere Abnormitäten — wie die fehlende Nitrosirbarkeit — theilweise auf die nämliche Ursache zurückführbar).

Führt man dem Pyrrol additionelle Wasserstoffatome³⁾ zu — und zwar gleichgültig, ob zwei oder vier — so erfährt sein chemischer Character eine fundamentale Aenderung: die neutrale oder schwach saure Substanz wird zu einer der stärksten organischen Basen und die Imidogruppe ist auf ein Mal im Besitz aller normalen Eigenschaften. Sowohl Pyrrolin ($C_5H_5N + 2H$) als Pyrrolidin ($C_5H_5N + 4H$) sind lakmusbläuende, kohlen säureanziehende Basen von piperidinähnlichem Geruch, regulär nitrosirbar, mit Wasser sich mischend, Halogenalkyle leicht unter Bildung quaternärer Salze aufnehmend und im Besitz aller für die zweiwerthige Imidogruppe typischen Charaktere.

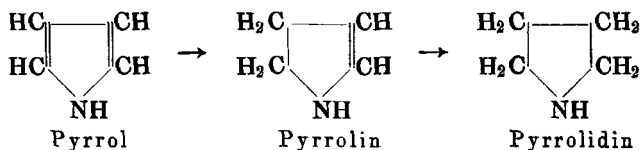
Von dieser merkwürdigen Metamorphose geben die üblichen Formeln kein anschauliches Bild. Woher die tiefgreifende Veränderung,

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1347.

²⁾ Privatmittheilung des Hrn. Ciamician.

³⁾ Was — nebenbei bemerkt — mit Natrium und kochendem Amylalkohol geschehen kann.

im gesammten Verhalten des Pyrrols bei der Reduction, wenn man dieselbe durch die Symbole

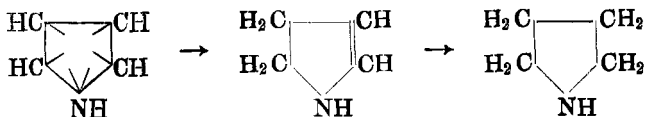


ausdrückt? Die Zufuhr der Wasserstoffatome allein kann nicht die Ursache so prinzipieller Functionsänderungen sein; sonst müsste die Steigerung der Affinitätsgrösse stetig und nicht sprunghaft erfolgen.

Dieses Sprunghafte in den Functionsänderungen des Pyrrols bei der Reduction erinnert auffallend an analoge Erscheinungen bei der Hydrirung der Phtalsäuren, wie sie v. Baeyer auf chemischem, und Stohmann auf thermischem Wege nachgewiesen hat. »In den Körpern mit Benzol- und Thiophenkernen — sagt letzterer¹⁾ — ist der thermische Werth des Vorganges der Hydrirung im ersten Stadium ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten, und zwar steht er in den beiden letzteren Stadien durchaus im Einklange mit den bei der Hydrirung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werthen«. Dieser Satz ist auch für das Pyrrol zutreffend, wenn man statt »thermischer Werth« Functionsänderung einsetzt. Uebrigens glaube ich, dass er sich auch thermisch für das Pyrrol gültig erweisen wird; Stohmann's Untersuchungen werden uns hoffentlich darüber Auskunft geben.

Ein anschauliches Bild aller dieser Verhältnisse erhält man bei Benutzung centrischer Formeln mit fünfwerthigem Stickstoffatom, wenn man — wie immer²⁾ — das Axiom zu Grunde legt: ein centrisches (potentielles) Valenzsystem kann nur als hexacentrisches bestehen; jeder Vorgang, welcher das Gleichgewicht desselben stört (also jede Addition), verwandelt die übrig bleibenden potentiellen Bindungen in actuelle.

Im Gewande dieser Anschauungen erhält das Pyrrol und seine Reduction folgendes Aussehen:



Pyrrol ist ein centrisches, Pyrrolin ein gemischtes, Pyrrolidin ein alicyclisches System; letzteres entspricht dem Piperidin.

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 21.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 44—52.

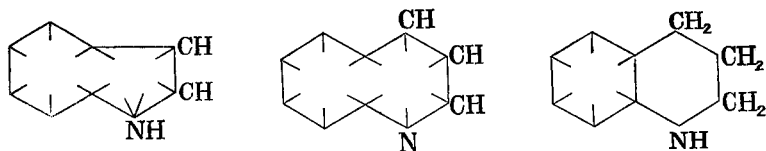
Das genannte Axiom bedingt, dass mit der Addition eine Aenderung der Valenzstufe und damit eine sprungweise Aenderung des Gesamtcharakters verbunden ist.

Analog liegen die Verhältnisse bei den Indolen. Basische Eigenschaften fehlen den letzteren zwar nicht vollständig, dieselben sind aber nur äusserst schwach ausgeprägt, so dass z. B. Salzbildung in verdünnter wässriger Lösung nicht stattfindet. Halogenalkyle additionell aufzunehmen sind sie ebenso wenig befähigt wie die Pyrrole. Allein auch hier findet eine wesentliche Aenderung im gesammten Chemismus statt, wenn additionelle Wasserstoffatome in das Molecul eintreten, denn die hydrirten Indole sind kräftige Basen, welche sich leicht mit Alkylhaloiden zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigen. Auch der Mangel der Nitrosirbarkeit und leichten Acetylrbarkeit, welcher einer Reihe von Indolen eigenthümlich ist, verliert sich mit dem Eintritt der Addenden.

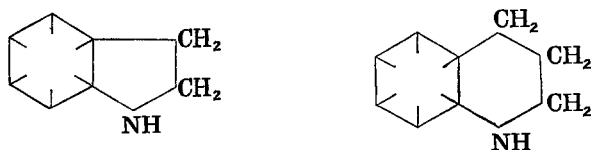
Bei Benutzung der bisherigen Formeln mit dreiwertigem Stickstoffatom ist das alles schwer verständlich. Woher die grosse Kluft, welche Indol vom Chinolin und dessen Tetrahydrür trennt, wenn man formulirt:



Wie viel natürlicher ist sie dagegen in den Symbolen ausgedrückt:



Auch die Aehnlichkeit des hydrirten Indols mit dem Tetrahydrochinolin¹⁾ tritt in den Formeln

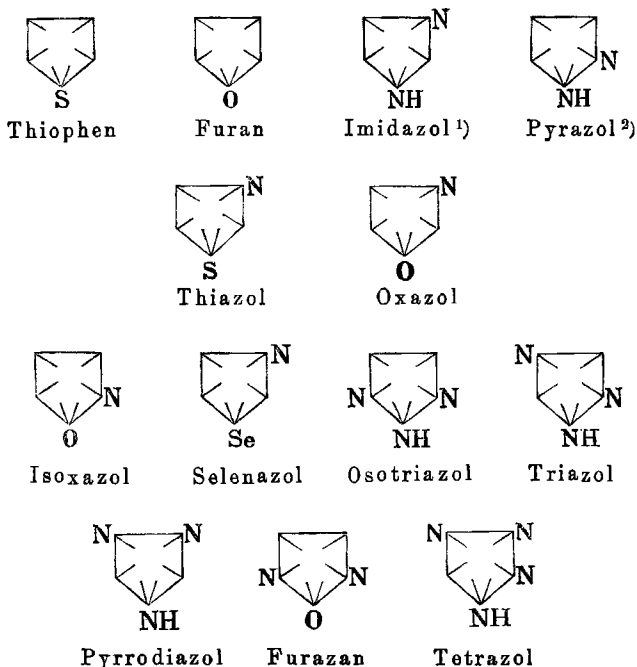


unmittelbar hervor, denn beide erscheinen darin als alicyclisch sub-

¹⁾ welche nachzuweisen, ich mit Hrn. Zumbro noch beschäftigt bin. Gegenstand unserer Untersuchung ist Hydromethylketol, da Hydroindol selbst nicht bekannt ist.

stituierte Aniline, deren wesentlicher Unterschied nur darin besteht, dass die Seitenkette in einem Fall um ein Kohlenstoffatom reicher ist. Die Differenz im Verhalten sollte etwa derjenigen zweier benachbarten Homologen entsprechen.

Die Uebertragung centrischer Symbole vom Pyrrrol auf andere Tetrolringe

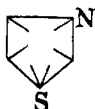


liegt nahe, indes tritt hier die Ueberlegenheit über die älteren Formeln weniger deutlich zu Tage, weil das Thatsachenmaterial nicht reichhaltig genug ist. Es sollte mich freuen, wenn die vorgetragenen Ansichten dazu beitragen, dasselbe zu erweitern. Der Weg der experimentellen Prüfung ergibt sich unmittelbar aus den Formeln. Der Vorzug centrischer Symbole tritt gerade deswegen mehr bei fünf-gliedrigen Systemen hervor, als bei sechsgliedrigen, weil die hier geforderte höhere Valenzstufe des Stickstoff- resp. Schwefelatoms (oder Sauerstoffatoms) der experimentellen Prüfung greifbare Handhaben darbietet; beim Benzol, Pyridin, Naphtalin, Chinolin etc. fällt diese practisch wichtige Consequenz der centrischen Formel fort.

¹⁾ = Glyoxalin.

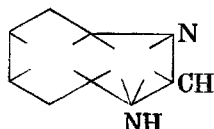
²⁾ = Isimidazol.

Ich darf wohl anführen, dass sich V. Meyer¹⁾ vergebens bemüht hat, Halogenalkyle an das Schwefelatom des Thiophens anzulagern, — ein Resultat, welches ebenso mit dem Inhalt der centrischen Formeln übereinstimmt, wie die Thatsache, dass sich das Stickstoffatom



der Thiazole leicht mit Alkylhaloïden zu quaternären Ammoniumsalzen vereinigt, so leicht wie dasjenige der Pyridine, Chinoline, Hydroxyrrole und Hydroindole.

Dass sich die Anwendung centrischer Symbole nicht nur für Naphtalin, Chinolin und Indol, sondern auch für andere bicyclische Systeme als zweckmässig erweist, werde ich demnächst in Gemeinschaft mit den HHrn. Lorenzen und Berlé an dem Beispiel der



Benzimidazole (Anhydrobasen) nachzuweisen versuchen.

Die Betrachtung fñfgliedriger Ringsysteme bestärkt mich in der schon früher ausgesprochenen Ansicht²⁾, dass der Charakter der aromatischen Verbindungen weder durch die Ringform, noch durch die Zahl, noch durch die Natur der ringbildenden Elementaratome, sondern lediglich durch den Zustand ihrer »inneren« Valenzen bestimmt wird. Alle hexacentrischen Systeme — mögen sie fünf- oder sechsgliedrig, mögen sie nur aus Kohlenstoffmaterial oder zugleich aus anderen Elementen aufgebaut sein — sind durch einen bestimmten »aromatischen« Typus charakterisirt, durch welchen sie sich in entschiedenem Gegensatz zu denjenigen (aliphatischen und alicyclischen) Verbindungen stellen, welchen jene potentiellen Bindungen fehlen.

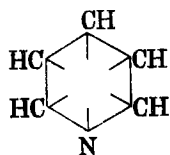
Dass Zahl und Natur der sich am Ringschluss beteiligenden Elemente wesentlichen Einfluss auf den Chemismus des cyclischen Molecüls ausüben, ist von vornherein selbstverständlich und tritt genugsam in den Verschiedenheiten hervor, welche die in dieser Mittheilung berührten centrischen Systeme erkennen lassen. So scheint

¹⁾ Privatmittheilung.

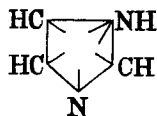
²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 47, 48.

es, dass ein Ersatz der Atomgruppe $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \end{array}$ durch $\begin{array}{c} \text{S} \\ \wedge \end{array}$ geringere Functionsänderungen des Ringsystems im Gefolge hat als der Ersatz der nämlichen Gruppe durch $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \wedge \end{array}$. Thiophen steht dem Benzol näher als Pyrrol, Thiazol dem Pyridin näher als Imidazol und Pyrazol.

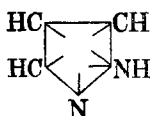
Von wesentlicher Bedeutung ist ferner der Ort des cyclischen Systems, an welchem die Substitution stattfindet, wie ein Vergleich von Pyridin mit Imidazol einerseits und Pyrazol andererseits ergibt:



Pyridin



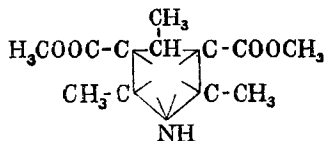
Imidazol



Pyrazol.

Die vierwerthige Imidogruppe $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \wedge \end{array}$ scheint dadurch charakterisirt zu sein, dass das Wasserstoffatom derselben durch Metalle (Silber) ersetzbar ist. Derartige Derivate bilden Pyrrol, Glyoxalin, Pyrazol, Osotriazol, Methylketol, Benzimidazole¹⁾.

Sollte der Hantzsch'sche Dihydrocollidindicarbonsäureäther, wie Hr. Professor von Baeyer²⁾ vermuthet, dem Pyrrol ähnlich functioniren (worüber weitere Versuche anzustellen sind), so wäre ihm die Formel



zu geben.

¹⁾ Nach eignen, noch nicht veröffentlichten Beobachtungen.

²⁾ Privatmittheilung.

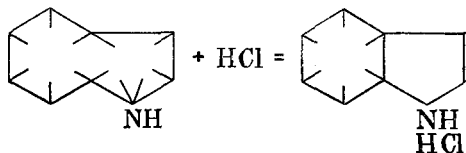
Dass auch die centrischen Formeln vieles unerklärt lassen, liegt auf der Hand. Woher z. B. die merkwürdige Thatsache, dass Indol¹⁾ basischer ist als Pyrrol — oder, dass Pyrrolazofarbstoffe basische Eigenschaften haben?

282. Moritz Traube: Ueber Sulfurylhyperoxyd. (Sulfurylholoxyd).

(Eingegangen am 23. Mai.)

Durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid oder Schwefeldioxyd und Sauerstoff stellte Berthelot²⁾ eine von ihm Ueberschwefelsäure genannte krystallisirte Verbindung S_2O_7 dar. Eine Verbindung von ähnlichem chemischen Verhalten bildet sich nach Berthelot³⁾ bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am Besten 40procentigen Schwefelsäure an der Anode und wurde für identisch mit der erstgenannten Verbindung gehalten. Bereits früher⁴⁾ hatte ich mitgetheilt, dass nach meinen Untersuchungen die letztere Verbindung nicht die Zusammensetzung S_2O_7 hat, sondern ein neuer Körper von der Zusammensetzung SO_4 ist, und dass dieser Körper kein Säureanhydrid, sondern als Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd) anzusehen ist; ich komme erst jetzt dazu, die analytischen Belege dafür zu geben.

¹⁾ Dass sich Säuren bei Ausschluss von viel Wasser an Indole addiren, liesse sich durch den Uebergang des centrischen Systems in ein gemischtes erklären:



Die Tendenz zur Bildung des hexacentrischen Systems ist aber so stark, dass dasselbe bereits durch die Einwirkung des Wassers (Abscheidung von Indol) restituirt wird. Halogenalkyle, welche sich ja schwieriger wie Mineralsäure addiren, vermögen das hexacentrische System nicht zu erschüttern.

²⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, S. 20 u. 277.

³⁾ Berthelot, Compt. rend. 86, S. 71.

⁴⁾ Traube, diese Berichte XXII, 1518.