

auch aus ziemlich verdünnten wässrigen Lösungen mit grösster Leichtigkeit als prächtig krystallisirendes Natriumsalz in fast quantitativer Ausbeute durch Kochsalz ausfällen. —

Nachdem ich diese Beobachtungen gemacht hatte, wurde mir von befreundeter Seite mitgetheilt, dass dieses Verhalten gewisser aromatischer Sulfosäuren den Technikern als offenes Geheimniss bekannt sei und in verschiedenen Fällen bereits praktische Anwendung, so z. B. zur Gewinnung und Trennung gewisser Sulfosäuren der Naphtole und Naphtylamine, gefunden habe. Ferner giebt P. Friedländer in seinem Buch über die »Fortschritte der Theerfarbenfabrikation« pg. 7 an, dass sich die  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure zum Unterschiede von der  $\alpha$ -Säure mit Kochsalz ausfällen lässt. Meines Wissens hat dieses Verfahren jedoch von wissenschaftlicher Seite noch keine Beachtung gefunden und da es im Laboratorium in vielen Fällen sich als wohl anwendbar erweisen dürfte, so beabsichtige ich, dasselbe weiterhin auf seine Allgemeinheit — auch in der Fettreihe — zu prüfen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

### 388. Giacomo Ciamician: Zur Constitution der Tetrolinge.

(Eingegangen am 22. Juni.)

Im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlicht Hr. Eugen Bamberger<sup>1)</sup> eine sehr interessante Abhandlung über die Constitution fünfgliedriger Ringsysteme, in welcher er die aus seinen schönen Untersuchungen über die Reductionsproducte des Naphtalins und des Chinolins gezogenen Schlussfolgerungen auch zur Beurtheilung der Constitution der Tetrolinge zu verwerthen sucht. Da ich den theoretischen Ansichten des Verfassers nicht vollständig beipflichten kann, so möchte ich mir erlauben, im Folgenden meinen Standpunkt in Kürze darzulegen.

Vor Allem möchte ich hervorheben, dass ich bei meinen Betrachtungen von den Grundsätzen ausgehe, die A. v. Baeyer<sup>2)</sup> in seiner bekannten Rede über die Constitution der aromatischen Körper entwickelt hat. In phenocyclischen Systemen<sup>3)</sup> besitzen die doppelten

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1758.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1235.

<sup>3)</sup> Man könnte mit diesem Namen alle ringförmigen Gebilde bezeichnen, welche aromatischen Charakter besitzen.

Bindungen eine besondere, aber bei verschiedenen Körpern verschiedene Festigkeit, so dass wahrscheinlich alle Abstufungen von der festesten bis zur lockersten Bindungsart vertreten sind. Die vollständige Reihenfolge der Benzolabkömmlinge, nach diesen Principien geordnet, lässt sich natürlich vor der Hand nicht geben, doch hat v. Baeyer in allgemeinen Zügen dieselbe angedeutet, indem er das freie Benzol als die festeste, das Phloroglucin als die lockerste Benzolverbindung hingestellt hat. Naphtalin und Phenanthren (vielleicht auch Diphenyl und Anthracen) nehmen eine mittlere Stellung ein und sind in ihnen daher doppelte Bindungen von mittlerer Festigkeit anzunehmen. Mit dieser überaus glücklichen Auffassung sind aber, wie mir scheint, die Ansichten Bamberger's nicht in Einklang zu bringen, da er namentlich das Naphtalin als ein centrisches System betrachtet, während v. Baeyer mit Recht hervorhebt, dass die centrische Formel nur als Ausdruck der festesten Bindungsart anzusehen ist.

In einer Abhandlung<sup>1)</sup>, die demnächst in der »Gazzetta chimica« erscheinen wird, habe ich versucht, mit Hülfe der Kekulé'schen Modelle den Naphtalindoppelring zu construiren, indem ich mich von dem ebenfalls von v. Baeyer herrührenden Gedanken leiten liess, dass die Festigkeit eines phenocyclischen Systems von seinen Dimensionen abhängt.

In den Tetrolingen liegen nun phenocyclische Systeme gemischter Art vor, und es lassen sich auch für diese Gebilde die entwickelten Anschauungen verwerthen. In einer kürzlich<sup>2)</sup> in Gemeinschaft mit A. Angeli veröffentlichten Abhandlung haben wir angedeutet, dass das Thiophen und die meisten Thiophenderivate den festesten, das Pyrrol und das Furan den lockeren Benzolabkömmlingen zu vergleichen sind, und haben dabei versucht, diese Anschauungen mit Hülfe der Modelle zu versinnlichen.

Hr. Bamberger fasst die Tetrolinge anders auf, nach ihm tragen die Bindungen im Thiophen-, Pyrrol und Furanring immer den gleichen Charakter, und da er diese Gebilde als hexacentrische Systeme auffasst, wird darin der Stickstoff als fünf-, der Schwefel und der Sauerstoff als vierwerthig angenommen.

Ich glaube, dass die Eigenschaften der Tetrokörper durch zwei Umstände bedingt werden. Zunächst durch den verschiedenen Charakter der ihnen gemeinschaftlichen Gruppe »C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>« und dann durch die Natur des fünften Gliedes der ringförmigen Atomkette. — Der Schwefel

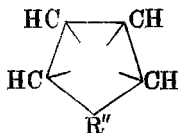
---

<sup>1)</sup> Diese Abhandlung ist in den »Rendiconti dell' Accademia dei Lincei VII (I<sup>uo</sup> sem.) pag. 378 schon erschienen.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1347.

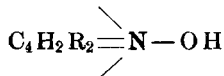
spielt, wie ich dies schon am anderen Orte näher ausgeführt habe<sup>1)</sup>, im Thiophenring eine passive Rolle und schliessen sich die Thiophene daher den Benzolkohlenwasserstoffen an. Der Stickstoff hingegen verleiht durch seine hervortretenden Eigenschaften dem Pyrrol einen eigenthümlichen Charakter, welcher mehr dem des Phenols als dem des Anilins entspricht. Die Gruppe »C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>« ihrerseits besitzt in den verschiedenen Verbindungen nicht dieselben Eigenschaften. In den meisten Thiophenderivaten treten die doppelten Bindungen nur unter gewissen Umständen zu Tage, hingegen sind dieselben in den Furan-körpern und namentlich in der Brenzschleimsäure von den Doppelbindungen der ungesättigten aliphatischen Verbindungen wenig unterschieden. Diesen Verhältnissen aber trägt die Bamberger'sche Auffassung keine Rechnung.

Wenn man jedoch in phenocyclischen Systemen überhaupt keine doppelten Bindungen annehmen will und die centrische Formel als besonderes Kennzeichen der aromatischen Natur dieser Verbindungen ansieht, so erblicke ich darin keinen Grund, um im Pyrrol, Thiophen, Furan etc. den Stickstoff als fünf-, den Schwefel und den Sauerstoff als vierwerthig anzusehen. Ich glaube, dass die Annahme eines tetracentrischen Systems<sup>2)</sup>



ebenso genügen würde, um die Eigenschaften dieser Körper im Sinne Bamberger's zu erklären, da nach meiner Ansicht in den bekannten Thatsachen kein Beweis für die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs im Pyrrolkern vorliegt.

Zunächst ist hervorzuheben, dass, wenn man von den Isonitrilen absieht, in welchen die Fünfwerthigkeit des Stickstoffs durchaus nicht sichergestellt ist, nur in gewissen, durch ihre besonderen Eigenschaften ausgezeichneten organischen Verbindungen der Stickstoff seine fünf Valenzen hervortreten lässt. Nach der Ansicht Bamberger's müssten die Oxyppyrole der Form:



die Eigenschaften der Ammoniumhydroxyde besitzen, was durchaus nicht der Fall ist; diese Verbindungen verhalten sich vielmehr wie Derivate des Hydroxylamins<sup>3)</sup>. — Im Uebrigen sind die phenol-

1) Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1888.

2) Ciamician, diese Berichte XXII, 27.

3) Siehe L. Knorr, Ann. Chem. Pharm. 236, 302.

artigen Eigenschaften der Pyrrole nicht auffallender als die sauren Eigenschaften des Cyanwasserstoffs; ich habe vor einigen Jahren auf die Reihe:



hingewiesen, in welcher die basischen Eigenschaften mit der steigenden Kohlenstoffatomzahl zuzunehmen scheinen. Das Pyrrol ist eine schwache Base, da der »C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>«-Rest vorzüglich negativen Charakter trägt; es wird geradezu zur Säure (wie im Dinitropyrrol), wenn man weitere negative Gruppen einführt. Von den einfacheren Pyrrolen sind keine Salze bekannt, wahrscheinlich weil beim Lösen in concentrirten Säuren die eintretende Verharzung die Salzbildung nicht zur Geltung kommen lässt. Bei den widerstandsfähigeren Indolen lassen sich aber wirklich Salze darstellen. Die Annahme Bamberger's, dass dabei das hexacentrische System in ein gemischtes<sup>1)</sup> übergehe, da diese Salze durch Wasser zerlegt werden, scheint mir keine triftige Erklärung zu sein, da allen Salzen schwacher Basen oder schwacher Säuren diese Eigenschaft zukommt. Uebrigens sind auch in der Pyrrolreihe wohlcharakterisirte, beständige Salze erhalten worden; so lässt sich der Diäthylester der  $\alpha\alpha$ -Dimethylpyrroldicarbonsäure in ein Chloroplatinat<sup>2)</sup> verwandeln und sind Platindoppelsalze auch von tertiären Pyrrolen, z. B. vom *n*-Aethylen- $\alpha$ -tetramethyldipyrrol, [C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, bekannt<sup>3)</sup>. Die Salze der Pyrrolazofarbstoffe bilden daher gerade keine auffallende Ausnahme<sup>4)</sup>.

Etwas Aehnliches lässt sich von dem Verhalten der Pyrrole zu den Halogenalkylen sagen. Eine directe Vereinigung zu quaternären Ammoniumsalzen findet allerdings nicht statt, doch darf man nicht vergessen, dass auch das Pyridinjodäthylat keine beständige Verbindung ist. Hingegen zeigen die Pyrrole eine an das Anilin und Pyridin erinnernde Eigenschaft, indem bei der Methylierung und Aethylierung zunächst die höheren Homologen entstehen<sup>5)</sup>, die sich dann allerdings in noch nicht genügend erforschter Weise weiter verändern können. Der chemische Charakter des Pyrrols steht nicht im Gegensatze zu dem des Anilins und Pyridins; die Unterschiede liegen mehr in dem Grade als in der Art des Verhaltens.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIV, 1764 Fussnote.

<sup>2)</sup> L. Knorr, diese Berichte XVIII, 1560.

<sup>3)</sup> C. Paal und Schneider, diese Berichte XIX, 3157.

<sup>4)</sup> Bamberger, diese Berichte XXIV, 1764.

<sup>5)</sup> Ciamician und Anderlini, diese Berichte XXI, 2855, XXII, 656; Ciamician und Zanetti, *ibid.* XXII, 659. — Ciamician und Zatti, *ibidem* XXII, 1976. — Zatti und Ferratini, *ibidem* XXIII, 2302. — E. Fischer und Meyer, *ibid.* XXIII, 2628. — Die Untersuchung über die Methylierung der Indole wird im Einvernehmen mit Hrn. Prof. E. Fischer in meinem Laboratorium fortgesetzt.

Auch die Nitrosirbarkeit bedingt keinen wesentlichen Unterschied zwischen den Körpern der Pyrrolgruppe im weiteren Sinne und den übrigen secundären Basen, da in der Indolreihe zahlreiche Nitrosamine <sup>1)</sup> bekannt sind <sup>2)</sup>.

Hr. Bamberger hat die interessante, noch nicht näher beschriebene Beobachtung gemacht, dass Pyrrol, Pyrazol u. a. Basen dieser Gruppe Metall- und namentlich Silberverbindungen liefern können, und glaubt in diesem Verhalten ein besonderes Kennzeichen der vierwerthigen Imidogruppe

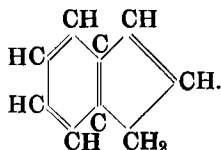


erblicken zu dürfen. Dagegen lässt sich anführen, dass dies eine ziemlich allgemeine Eigenschaft der Imidogruppe ist.

Das Pyrrol ist also ein secundäres Amin, in welchem die basischen Eigenschaften wegen des negativen Charakters der »C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>«-Gruppe wenig zur Geltung kommen können. Die gleiche Ursache bewirkt wahrscheinlich, dass das Thiophen sich nicht wie andere Sulfide mit den Jodalkylen vereinigt.

Die basischen Eigenschaften der hydrirten Pyrrole sind kaum auffallender als die basischen Eigenschaften des Methylamins, wenn man letzteres mit der Blausäure vergleicht. Bamberger hebt allerdings mit Recht hervor, dass schon bei der ersten Hydrirungsstufe die alkalische Natur hervortritt, welche bei der Aufnahme des zweiten Wasserstoffpaares nicht wesentlich vergrößert wird, doch kann ich in diesem Verhalten keinen zwingenden Grund für die Annahme des fünfwerthigen Stickstoffs im Pyrrolkern erblicken, obwohl ich, wie Bamberger, überzeugt bin, dass die doppelte Bindung im Pyrrolin andere Eigenschaften besitzt, als die Doppelbindungen im Pyrrol.

Zum Schlusse möchte ich noch anführen, dass das neulich von Krämer und Spilker <sup>3)</sup> entdeckte Inden den besten Prüfstein für die Bamberger'sche Ansicht abgeben wird, da es trotz seiner Aehnlichkeit mit Cumaron nicht als ein doppelt hexacentrisches System betrachtet werden kann

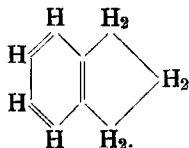


<sup>1)</sup> Zatti und Ferratini, diese Berichte XXIII, 2299.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte XXIV, 1760.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIII, 3280.

Wie die erwähnten Forscher hervorheben, zeigt das Inden, trotz des mangelnden Sauerstoffgehaltes, die grösste Aehnlichkeit mit dem Cumaron. Wie die Körper der Tetrolgruppe wird es durch Säuren verharzt. Das Methylinden färbt sich an der Luft wie die Indole<sup>1)</sup>. Inden wird durch Natrium in alkoholischer Lösung reducirt, und das Hydrinden besitzt die Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe mit offener Seitenkette<sup>2)</sup>.



Der Hydrirungsprocess scheint somit auch beim Inden von denselben Erscheinungen begleitet zu sein, die Bamberger beim Naphthalin, Chinolin und bei den Indolen in scharfsinniger Weise hervorgehoben hat. Es verdient erwähnt zu werden, dass das Hydrinden von Säuren nicht mehr verharzt wird, ein Verhalten, welches an das der Hydroindole und Hydropyrrole lebhaft erinnert.

Die zweiwerthige  $\text{CH}_2$ -Gruppe wäre danach im Stande, wie der Schwefel und der Sauerstoff und wie die zweiwerthige Imingruppe, als fünftes Glied den Schluss eines Tetrolringes zu bewirken.

Bologna, am 18. Juni 1891.

### 339. Hugo Schiff: Zu W. v. Miller's Bemerkungen zur Constitution der Phenanthrolinbasen<sup>3)</sup>.

(Eingegangen am 23. Juni.)

Im Band XXIV, S. 1729—1745 dieser Berichte hat W. v. Miller, auf Grund der von F. Gerdeissen und von Th. Niederländer ausgeführten Versuche, die in einer von mir mit A. Vanni gemeinschaftlich veröffentlichten Abhandlung (Ann. Chem. Pharm. 253, 327) aufgestellten Formeln der Phenanthrolinkörper einer Kritik unterworfen. Was zunächst das Product der Einwirkung von *m*-Phenylendiamin auf Acetaldehyd betrifft, so hat v. Miller auf Grund seiner Untersuchungen die Formel



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 160.

<sup>2)</sup> Krämer und Spilker, diese Berichte XXIII, 3281.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 1729.