

370. Eugen Bamberger: Zur Frage der Valenz des Pyrrolstickstoffatoms.

(Eingegangen am 19. Juli; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Herren Ciamician und Zanetti¹⁾ theilen — veranlasst durch meine Erörterungen²⁾ über den im Titel bezeichneten Gegenstand — im letzten Heft dieser Zeitschrift mit, dass die Pyrrolkörper schwach basische Eigenschaften besitzen, und glauben dadurch eine Thatsache constatirt zu haben, durch welche die Hypothese von der Pentavalenz des Pyrrolstickstoffatoms hinfällig wird. So sehr die Beobachtung dieser Forscher — wie jede neue Thatsache — zu begrüßen ist, so wenig Bedeutung besitzt sie für die vorliegende Streitfrage³⁾. Ich habe niemals »als Charakter der vierwerthigen Imingruppe, ihre Unfähigkeit, Addenden aufzunehmen« hingestellt und darf Hrn. Ciamician wohl daran erinnern, dass die Betrachtungen über das Pyrrol seiner Zeit auch auf das Indol ausgedehnt wurden, von welchem doch lange bekannt ist, dass es schwach basische Eigenschaften besitzt⁴⁾. Wenn dies jetzt auch für die Glieder der Pyrrolgruppe constatirt wird, so ist damit also der Frage nach den Functionen jener Imidgruppe durchaus kein neues Moment zugeführt.

Ebensowenig durch die Bemerkungen, welche Herr Ciamician der Mittheilung seiner Beobachtungen hinzufügt.

Er wiederholt die unbestreitbare Behauptung, dass viele Basen durch Wasser zerlegbare Salze bilden, ohne dass man darum ihr Stickstoffatom als fünfwerthig betrachte. Gewiss kann die geringe Basicität der Pyrrole auch auf anderen Ursachen beruhen, als auf der Tetravalenz der Imidgruppe; aber — ganz abgesehen von der Basicität, welche

¹⁾ Diese Berichte 26, 1711.

²⁾ Diese Berichte 24, 1758. Ann. d. Chem. 273, 373.

³⁾ Ich habe von Anfang an berücksichtigt, dass das Pyrrol eine schwache Base sein könne, so dass die Constatirung dieser Thatsache meine Erörterungen schon deswegen nicht berührt; p. 1758 meiner Arbeit (D. B. 24) heisst es »Pyrrol . . . vermag sich nicht mit Säuren (bei Gegenwart von viel Wasser) salzbildend zu vereinigen«. Die geringe Basicität des Pyrrols war es allerdings, welche mich zuerst zu der Hypothese vom fünfwerthigen Stickstoffatom veranlasste; ich hätte dieselbe aber nie vertreten, wenn ich nicht andere, triftigere Gründe gehabt hätte, welche von Hrn. Ciamician leider nicht berücksichtigt werden.

⁴⁾ Den Erklärungsversuch für die Thatsache, dass das Indol trotz seines pentavalenten Stickstoffatoms Säuren aufnehmen kann (derselbe gilt natürlich auch für die Pyrrole) habe ich schon früher gegeben, vgl. D. B. 24, 1764 und Ann. d. Chem. 273, 377. In gleichem Sinne ist natürlich auch der Satz p. 267 meiner Annalenarbeit (Bd. 273) aufzufassen. Eine Substanz mit fünfwerthigem Stickstoffatom kann auch bei Annahme des centrischen Valenzsystems (dasselbe kann ja durch starke Säuren aufgehoben werden) basische Eigenschaften haben, aber jedenfalls nur schwach basische.

man völlig unberücksichtigt lassen könnte — bleiben doch die übrigen Argumente bestehen, die ich für meine Ansicht beigebracht habe.

Ich sagte wörtlich: » Von der fehlenden Additionsfähigkeit abgesehen — wie sollte man ohne jene Annahme das Sprunghafte der Charakteränderung verstehen, welches die erste Hydrirungsstufe des Pyrrols, nicht aber die zweite charakterisirt?

Auf diese Frage geht Herr Ciamician ebenso wenig ein wie auf die übrigen Erwiderungen, welche ich seiner Kritik entgegensetzte. Mir ist daher sein Schlusssatz unbegreiflich: » Um die schwach basische Natur der Pyrrole zu erklären, braucht man also nicht zu einer neuen Hypothese zu greifen, welche überdies durch keine weitere Thatsache gestützt wird«.

Zürich, Juli 1893.

371. C. Willgerodt: Ueber isomere Chlorjodoso- und Chlorjodobenzole, sowie über das *m*-Bromjodoso- und *m*-Bromjodobenzol und Derivate derselben.

(Eingegangen am 17. Juli; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

I. Jodidchloride.

Die nachstehenden Jodidchloride wurden alle unter Kühlung auf dem gewöhnlichen Wege dargestellt; um sie rein zu gewinnen, ist es angezeigt, die nach der ersten Chlorirung der Jodide gewonnenen Producte zu verreiben, mit Chloroform zu übergiessen und unter Umrühren zum zweiten Male zu chloriren. Geschieht dies nicht, so liefern die Jodidchloride beim Titiren meist zu wenig Chlor, weil sie Jodide enthalten.

Tabelle über einige Eigenschaften der Jodidchloride.

Verbindung	Farbe	Form	Zersetzungspunkt
<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ JCl ₂	hellgelb	kryst. Pulver	95—98°
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ JCl ₂	hellgelb	lange Nadeln	100°
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ JCl ₂	hellgelb	Nadeln	116—117°
<i>m</i> -BrC ₆ H ₄ JCl ₂	hellgelb	kleine Nadelchen	104°

Beim Titiren des *m*-Chlorphenyljodidchlorides wurden 21.9 statt 22.99 pCt. Chlor gefunden; ein *p*-Chlorphenyljodidchlorid, erhalten durch einmaliges Chloriren von *p*-Chlorjodobenzol und Auswaschen des entstandenen Niederschlages mit Chloroform, lieferte beim Titiren