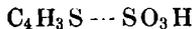


516. Victor Meyer: Zur Kenntniss der Thiophen- und Pyrrolgruppe.

(Eingegangen am 21. December.)

Veranlasst durch die grosse Aehnlichkeit, welche das Thiophen und seine bisher dargestellten Derivate mit dem Benzol und dessen Abkömmlingen zeigen, sprach ich schon gelegentlich meiner ersten Publikation über den Gegenstand die Vermuthung aus, dass eine, der Gruppe der aromatischen Verbindungen analoge Reihe von Körpern bestehe, welche diesen in Bezug auf Eigenschaften und Reaktionen gleichen, sich von denselben aber dadurch unterscheiden, dass in ihnen die eine der 3 bivalenten Acetylengruppen, welche das Benzolmolekül bilden, durch ein Schwefelatom ersetzt sei. Die bisherigen Untersuchungen haben diese Vermuthung bestätigt. Schon vor einigen Monaten konnten Hr. Kreis und ich die Thiophensulfosäure



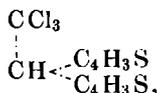
und deren Derivate, sowie die der Benzoësäure entsprechende Thiophensäure, $\text{C}_2\text{H}_3\text{S} \text{---} \text{COOH}$, beschrieben und dabei eine so auffallende Aehnlichkeit mit der Benzolsulfosäure und der Benzoësäure konstatiren, dass, zumal bei der Thiophensäure, ohne eine Elementaranalyse oder die unten beschriebene Isatinprobe, eine Verschiedenheit von der entsprechenden aromatischen Säure kaum entdeckt werden kann.

Durch die Liberalität befreundeter Fabrikanten in den Stand gesetzt, sowohl das Thiophen, als auch dessen nächst höheres Homologes in grösseren Mengen zu erhalten, habe ich nunmehr begonnen, in Gemeinschaft mit mehreren jüngern Fachgenossen, das Thema einer eingehenden Bearbeitung zu unterwerfen. Ohne heut auf die Einzelheiten der bisher erlangten Resultate eingehen zu wollen, möchte ich doch, vor Schluss des Jahres, das Feld, dessen Anbau gegenwärtig in meinem Laboratorium unternommen ist, einigermassen charakterisiren, und ich erlaube mir daher, über die bisher erlangten Ergebnisse einige kurze Mittheilungen zu machen.

Einfache Condensationsprodukte des Thiophens.

Nach Versuchen, mit welchen die Hrn. A. Peter und A. Comey beschäftigt sind, gleicht das Thiophen auch insofern den aromatischen Kohlenwasserstoffen, als es die Baeyer'schen und die Friedel- und Crafts'schen Condensationserscheinungen lieg. Mit Chloral z. B.

giebt dasselbe, bei Gegenwart von Eisessig und Schwefelsäure, das schön krystallisierende



welches durch alkoholisches Kali in ähnlicher Weise, wie das von Baeyer untersuchte Benzolderivat verändert wird. Mit Bromal entsteht ein ganz ähnliches Produkt. Das mittelst Methylal erhaltene, dem Diphenylmethan entsprechende »Dithiënylmethan« gleicht seinem aromatischen Analogon so vollkommen, dass es mit demselben sogar den intensiven und charakteristischen Geruch nach Orangen theilt. Ausser durch den höheren Schmelzpunkt, kann es indess von ihm leicht durch seine Reaktion mit Isatin unterschieden werden. Gegen Isatin und Schwefelsäure in der Kälte wirkungslos, giebt es beim Erhitzen damit alsbald die prachtvoll blaue Indopheninreaktion, ein Verhalten, das offenbar auf der, in der Hitze eintretenden Abspaltung von Thiophen beruht. Diese Reaktion ist fast für alle Derivate des Thiophens charakteristisch. So verhalten sich die Thiophensulfosäure und deren Derivate, die Thiophensäure u. s. w. in der Kälte gegen Isatin und Schwefelsäure ganz indifferent. Erhitzt man aber die Mischung, so tritt alsbald die tiefblaue Farbe der schwefelsauren Indopheninlösung auf.

Für die Nomenclatur der entstehenden zahlreichen Verbindungen ist es nothwendig, das dem Thiophen, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, zu Grunde liegende Radikal $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, welches sich zu jenem verhält, wie das Phenyl zum Benzol, mit einem besondern Namen zu belegen. Da die Bezeichnung »Thiophenyl« wegen drohender Verwechslung mit schwefelhaltigen Phenylverbindungen ausgeschlossen ist, so möchte ich für die Gruppe $\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, den aus »Thiophenyl« durch Zusammenziehung gebildeten Namen: »Thiënyl« vorschlagen.

Die Friedel- und Crafts'sche Reaktion muss bei dem Thiophen mit einiger Vorsicht ausgeführt werden, weil dasselbe durch einen grösseren Ueberschuss von Chloraluminium unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt wird. Mit Chlorbenzyl, Chlorbenzoyl, Chlorphtalyl und einer kleinen Menge Chloraluminium versetzt, reagirt es indessen in glatter Weise. Mittelst Chlorbenzoyl wird so z. B. das gut krystallisierende, dem Benzophenon analoge Phenylthiënylketon, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{--- CO --- C}_4\text{H}_3\text{S}$, gebildet, welches mit Hydroxylamin eine gut charakterisirte Isonitrosoverbindung, $\text{C}_6\text{H}_5 \text{--- C(NOH) --- C}_4\text{H}_3\text{S}$, bildet und welches sich beim Erhitzen mit Natronkalk glatt in Benzoesäure und Thiophen spaltet. Das Keton giebt, mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, sehr schön die Indopheninreaktion.

Die Untersuchung zahlreicher Reaktionen, die in einer, der angedeuteten ähnlichen Richtung verlaufen, ist im Gange.

Homologe des Thiophens.

Da leider das Monobromthiophen nur schwer zu erhalten ist — beim Bromiren erhält man stets in grosser Menge die zweifach gebromte Verbindung — so wurde die Fittig'sche Synthese, die hier wohl ohne Zweifel anwendbar sein wird, bisher noch nicht mit Erfolg durchgeführt. Dagegen finden sich, wie durch die Laubenheimer'sche Reaktion für das Toluol und das Xylol schon höchst wahrscheinlich gemacht, in diesen beiden Bestandtheilen des Theers homologe Thiophene, von welchen ich bisher, — gemeinschaftlich mit Hrn. Kreis — den Begleiter des Toluols, das Methylthiophen untersucht habe. Wie ich schon früher mittheilte, enthält das im Handel vorkommende reinste Theertoluol kleine Mengen von Schwefel und gelbt nach dem Schütteln mit Schwefelsäure sowohl dieses, als auch der Fähigkeit, die Laubenheimer'sche Reaktion zu geben, verlustig. Auf meine Bitte hatte mein verehrter Freund, Hr. Dr. Caro in Ludwigshafen, die grosse Güte, den Schwefelsäureextrakt von 2000 Kilo Toluol auf Sulfosäure verarbeiten zu lassen und aus dieser, durch Destillation ihres Bleisalzes mit Salmiak, die Sulfogruppe zu eliminiren. So erhielt er mehrere Kilogramme eines Oeles, welches er mir freundlichst zur Verfügung stellte, und welches nach wenigen Rektificationen constant bei 110° überging. Dasselbe enthält 5 pCt. Schwefel und scheint darnach aus ca. 15 pCt. Methylthiophen und 85 pCt. Toluol zu bestehen. Es besitzt einen intensiven Geruch nach Kohlrüben und zeigt die Laubenheimer'sche Reaktion in unvergleichlich intensiverer und schönerer Weise als das gewöhnliche Toluol des Theers. Die Isolirung des Methylthiophens selbst ist mir bisher noch nicht gelungen. Wohl aber ist es leicht, nach dem für die Gewinnung des Dibromthiophens beschriebenen Verfahrens aus dem Oel das Dibrommethylthiophen in chemisch reinem Zustande zu erhalten. Dasselbe bildet ein, den gebromten aromatischen Kohlenwasserstoffen durchaus ähnliches Oel, welches bei $227-229^{\circ}$ (uncorr.) unzersetzt siedet und dessen Analyse zu der Formel



führte.

Die Versuche zur Isolirung des Methylthiophens selbst werden fortgesetzt und hoffentlich bald zum Ziele führen, obwohl sie Schwierigkeiten bieten, die nach den, bei der Gewinnung des reinen Thiophens gemachten Erfahrungen keineswegs erwartet werden konnten.

Da auch Xylol und Cumol aus Theer die Laubenheimer'sche Reaktion zeigen, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass sich aus ihnen die nächst höheren Homologen des Thiophens werden erhalten lassen.

Die Thiophensulfosäure

hat Hr. Weitz zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht. Ausser einer grössern Anzahl von Salzen hat derselbe das Chlorid, Amid, Anilid und den Aethyläther untersucht und er ist damit beschäftigt dieselbe in die Sulfinsäure, $C_4H_3S---SO_2H$, und das Mercaptan $C_4H_3S---SH$, überzuführen, welches letztere um so mehr Interesse verdient, als es bis jetzt noch nicht gelungen ist, das Phenol des Thiophens, $C_4H_3S---OH$, darzustellen.

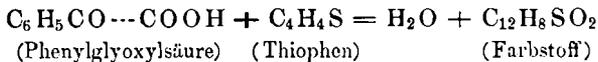
Schwefelhaltige Theerfarbstoffe.

Das Thiophen ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe schöner Farbstoffe, von denen einige bisher untersucht worden sind.

a) Thiophen und Phenylglyoxylsäure.

Nach Claisen giebt Benzol mit Phenylglyoxylsäure und deren Derivaten violett rothe Farbstoffe, welche indessen, wie ich zeigte, aus einem Thiophengehalt des angewandten Benzols hervorgehen. Mit Hülfe von Thiophen lassen sich diese Farbstoffe mit Leichtigkeit in jeder Menge erhalten.

Vermischt man Eisessiglösungen von Phenolglyoxylsäure und Thiophen, fügt vorsichtig concentrirte Schwefelsäure hinzu und giesst nach einigen Stunden in Wasser, so scheiden sich prachtvoll rothe Flocken ab, die abfiltrirt, gewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Der neue Körper, mit dessen Untersuchung Hr. Dr. Constam beschäftigt ist, ergab einen für die Formel $C_{12}H_8SO_2$ stimmenden Schwefelgehalt und entsteht also wahrscheinlich nach der Gleichung:



Derselbe löst sich in Chloroform mit carmoisinrother, in Schwefelsäure mit prachtvoller, tief violettrother Farbe auf. Die schwefelsaure Lösung zeigt beim Erhitzen plötzlich einen Farbenumschlag in ein reines Blau.

b) Phenanthrenchinon und Methylthiophen.

Das Wesen der Laubenheimer'schen Reaction aufzuklären hat sich Hr. Odernheimer zur Aufgabe gemacht. Mittelst rohem, aus Theertoluol isolirtem Methylthiophen und Phenanthrenchinon in eisessigsaurer Lösung erhielt er mit Leichtigkeit einen in Alkohol und Aether mit tief violetter Farbe löslichen Farbstoff, dessen Schwefelbestimmung zu der Formel $C_{19}H_{12}SO$ stimmt und der also aus

Phenanthrenchinon und Methylthiophen unter Wasseraustritt gebildet ist. Der Körper liefert, über Zinkstaub destillirt, einen schön krystallisirenden Kohlenwasserstoff, eine Beobachtung, welche eine synthetische Verwertung jener Farbenreaktion andeutet und die Möglichkeit in Aussicht stellt, die leichte Condensirbarkeit des Thiophens noch weiter zum Aufbau complicirter Kohlenstoffketten zu verwerthen.

c) Phenanthrenchinon und Thiophen.

Laubenheimer, der die charakteristische Farbenreaktion des Toluols und Xylols beim Behandeln mit Phenanthrenchinon beschrieben hat, erwähnt auffallender Weise nichts von einer entsprechenden Reaktion des Benzols. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass der bei diesem Kohlenwasserstoff entstehende, ausserordentlich schöne Farbstoff sich als ein dunkles Pulver abscheidet, das in Aether unlöslich ist und daher nicht, wie bei den Versuchen mit Toluol und Xylol, eine gefärbte ätherische Schicht lieferte. Ersetzt man aber den Aether durch Chloroform, welches den entstehenden Farbstoff leicht löst, so erhält man auch mit Theerbenzol eine ausgezeichnet schöne »Laubenheimer'sche Reaktion«, nur dass in diesem Falle statt der aufschwimmenden violetten oder rothen Aetherschicht eine niedersinkende tief smaragdgrün gefärbte Chloroformlösung erhalten wird. Zur Gewinnung des Farbstoffes, mit dessen Untersuchung Hr. Bouz beschäftigt ist, werden Phenanthrenchinon und Thiophen in Eisessig gelöst und mit Schwefelsäure behandelt, wobei ein tiefblauer Brei entsteht. Die Lösung, vorsichtig in viel Wasser gegossen, scheidet dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende Flocken ab, die ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden.

Der Farbstoff ist fast unlöslich in Aether, Benzol, Ligroïn, conc. Schwefelsäure, leicht löslich aber in Chloroform mit der schon erwähnten grünen Farbe; aus Chloroformlösung wird er durch Ligroïn gefällt, jedoch dabei theilweise zersetzt, ebenso wie durch längeres Erwärmen.

Noch eine grosse Anzahl von ketonartigen Körpern liefert, in dieser Weise behandelt, mit Thiophen Farbstoffe. Nach den, bisher von mir gesammelten Erfahrungen scheint die Farbstoffbildung durch die folgende Regel beherrscht zu werden: Ketone, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, geben mit Thiophen Farbstoffe, wenn sie die Gruppe CO--CO enthalten. Einfache Ketone aber, oder solche Doppelketone, welche die beiden Carbonylgruppen nicht in unmittelbarer Bindung enthalten, geben keine Farbstoffe. Als Beleg für diese Regel führe ich das folgende an:

Es geben Farbstoffe:

Phenylglyoxylsäure und Thiophen (violettroth).

Benzil und Thiophen (blau).

Phenanthrenchinon und Thiophen (grün).

Phenanthrenchinon und Methylthiophen (violett).

Alloxan und Thiophen (tiefblau).

Dagegen geben keine Farbstoffe: die einfachen Ketone Acetophenon, Benzophenon, Benzoin; die Doppelketone: Anthrachinon; E. Fischers Benzoylacetone; ebenso das Benzochinon u. s. w. Für die Regel scheint besonders zu sprechen, dass Benzil und Benzoin sich so durchaus verschieden verhalten; ferner, dass nur das Phenanthrenchinon, das ein Orthodiketon ist, Farbstoffe erzeugt, Anthrachinon dagegen absolut indifferent ist.

Zur weiteren Controle der Regel wäre es von besonderem Interesse gewesen, das α - und β -Naphtochinon mit einander vergleichen zu können, um zu prüfen, ob, wie zu erwarten, das eine einen Farbstoff erzeugt, das andere aber nicht. Leider lässt sich der Versuch nicht gut ausführen, da Naphtochinon schon durch Schwefelsäure allein in tiefgefärbte Condensationsprodukte verwandelt wird.

Auf die stickstoffhaltigen Körper, die mit Thiophen Farbstoffe geben, wie Isatin, Benzoylcyanid, Aethylpseudoisatin etc., dehne ich diese Betrachtung vorläufig nicht aus, da hier die Verhältnisse complicirter liegen und das vorhandene Material zur Aufstellung einer Regel nicht ausreicht.

Die Intensität der entstehenden Farbstoffe ist selbstredend durch die Natur des mit der CO---CO-Gruppe verbundenen Restes bedingt. Ist derselbe chromogener Natur, z. B. der aromatischen oder der Harnsäuregruppe angehörig, so sind die entstehenden Condensationsprodukte prachtvoll und intensiv gefärbt; ist er ein einfaches Fettradicale, so resultiren weniger gefärbte Körper. So erhält man z. B. aus Brenztraubensäure und Thiophen, wenn man dieselben in eisessigsäuren Lösungen aufeinander wirken lässt, ein wenig schön gefärbtes, violettes Condensationsprodukt.

Hier sei noch die Bemerkung angefügt, dass auch manche Aldehyde mit Thiophen Farbstoffe liefern. Während Chloral und Formaldehyd, nach den Versuchen des Herrn Peter, die oben erwähnten farblosen Condensationsprodukte geben, liefert das Bittermandelöl einen tiefblauen, in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der von complicirterer Zusammensetzung zu sein scheint, als die beschriebenen Thiophenverbindungen der Doppelketone.

Stickstoffhaltige Theerfarbstoffe.

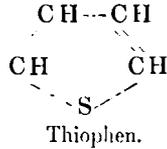
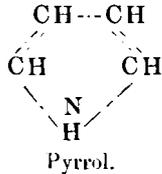
Veranlasst durch meine erste Publikation über das Thiophen hatte Herr Dr. Häussermann in Griesheim a. M. die Freundlichkeit, mir ein Theeröl zur Untersuchung zu übersenden, welches einen Siedepunkt von 90—109° zeigte und der Hauptsache nach aus Benzol, Toluol und wohl noch andern, der Fettreihe angehörigen Kohlenwasserstoffen besteht. Dies Oel zeigt zudem einen beträchtlichen Gehalt an Stickstoff und enthält nicht unerhebliche Mengen von Pyridinbasen, die sich leicht durch verdünnte Säuren extrahiren lassen. Allein ausser den genannten Stoffen fand ich in dem Oel eine Beimengung, die ihm die merkwürdige Eigenschaft ertheilt, auf Zusatz einer wässerigen Isatinlösung und verdünnter Schwefelsäure einen tiefblauen, wie Indigo aussehenden Niederschlag abzuscheiden. Ich überzeugte mich, dass diese Beimengung durch Schütteln des Oels mit Säuren völlig zerstört wird; denn einerseits verliert das Oel hierdurch die Eigenschaft, jene Reaktion zu zeigen, anderseits zeigen die aus der salzsauren Lösung wieder abgeschiedenen Basen die Reaktion durchaus nicht. Mit der Ermittlung der Natur dieser merkwürdigen Substanz beschäftigt, theilte ich Herrn Dr. Caro meine Beobachtung mit, welcher die Güte hatte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass in solchen Theerdestillaten erhebliche Mengen von Pyrrol vorkommen, und die Vermuthung aussprach, dass dieses die Ursache der Farbstoffbildung sei. Diese Annahme hat sich durchaus bestätigt. Bringt man nämlich eine wässrige Isatinlösung mit Pyrrol zusammen und fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu, so verwandelt sich die gelbe Flüssigkeit nach wenigen Augenblicken in einen tiefblauen Brei, der ganz wie eine an der Luft oxydirte Indigküpe aussieht. Der so erhaltene Farbstoff zeigt alle Eigenschaften des aus dem Griesheimer Oel erhaltenen und ergab bei der Elementaranalyse dieselben Zahlen.

Die neue Substanz, filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet bildet ein indigblaues, leicht zerreibliches Pulver, welches sich in Essigsäure mit tiefblauer Farbe löst. In Alkohol und Aether ist es schwer löslich; concentrirte Schwefelsäure nimmt es langsam mit dunkelblauer Farbe auf. In Alkali ist der Körper löslich und er wird durch Säuren wieder ausgefällt.

Die Reaktion ist eine sehr glatte; die Ausbeute an Farbstoff beträgt ca. 120 pCt. des angewandten Isatins.

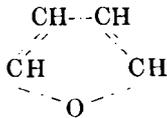
Zahlreiche Elementaranalysen bewiesen, dass die Substanz durch Zusammentritt von Isatin und Pyrrol unter Austritt von Wasser gebildet worden ist, doch möchte ich, da der Körper nicht krystallisirt und daher nicht gründlich gereinigt worden ist, die Aufstellung einer Formel vorläufig unterlassen. Wenn ich desselben trotzdem heute schon Erwähnung thue, so geschieht es, um auf die vollkommene

Analogie hinzuweisen, welche in der Farbstoffbildung das Pyrrol mit dem Thiophen zeigt und welche die schon früher von mir vermuthungsweise aufgestellte Constitutionsformel weiter zu stützen scheint:



In der That scheint allgemein Farbstoffbildung einzutreten, wenn man Pyrrol mit verdünnten Säuren und denselben Körpern zusammenbringt, welche mit Thiophen die oben beschriebenen Farbstoffe erzeugen; so mit Phenylglyoxylsäure, Benzil, Phenanthrenchinon, Alloxan u. s. w.; nur sind die Pyrrolfarbstoffe meist wenig beständig und einzig das mit Isatin entstehende, blaue Condensationsprodukt zeichnet sich durch Stabilität aus. Der mittelst Phenylglyoxylsäure entstehende Körper erinnert in seiner leichten Veränderlichkeit einigermaßen an die Blumenfarbstoffe. Er wird anfangs als gelber Niederschlag erhalten, der sich in Aether mit grüner, nach einiger Zeit in tiefes Violett übergehender Farbe auflöst.

Auf die Analogie, welche zwischen Furfuran



und Thiophen besteht, wurde schon früher hingewiesen. Nachdem nun durch die Untersuchung des Thiophens die vollkommene Aehnlichkeit dieses Körpers mit dem Benzol erwiesen ist, scheint die Annahme gerechtfertigt, dass von den 3 Acetylgruppen, welche das Benzolmolekül bilden, die eine durch die zweiwerthigen Gruppen: S, O oder NH ersetzt werden kann, ohne dass dadurch der eigenenthümliche Charakter des Benzols und seiner Abkömmlinge aufgehoben wird.

Zürich, im December 1883.