

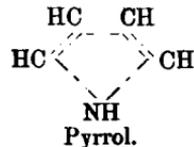
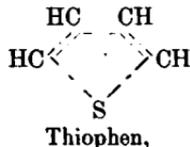
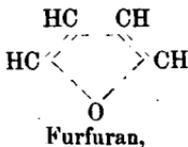
## 69. C. Paal: Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

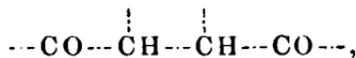
(Eingegangen am 12. Februar.)

Durch V. Meyer's<sup>1)</sup> Entdeckung des Thiophens und seiner Derivate ist eine Reihe von Körpern bekannt geworden, welche einerseits durch ihre grosse, äussere Aehnlichkeit mit dem Benzol und seinen Abkömmlingen auffallen, andererseits durch ihre chemische Zusammensetzung und gewisse Reaktionen auf eine dem Furfuran und Pyrrol analoge Constitution schliessen lassen, wie sie in den folgenden Formeln ihren Ausdruck findet:



Die allen drei Körpern, resp. deren Derivaten, gemeinsame Eigenschaften mit Isatin und Schwefelsäure Farbstoffe zu erzeugen<sup>2)</sup>, die Existenz je zweier Monocarbonsäuren des Furfurans, Thiophens und Pyrrols, die Entstehung der Furfurancarbonsäure (Brenzschleimsäure) bei der Destillation der Schleimsäure und die des Pyrrols aus schleim-saurem Ammoniak, die von V. Meyer und Sandmeyer<sup>3)</sup> ausgeführte Synthese des Thiophens durch Einwirkung von Aethylen oder Acetylen auf Schwefel und der diesem Vorgange ähnlich verlaufende Process der Entstehung des Pyrrols aus Acetylen und Ammoniak berechtigen wohl zu der Annahme einer gleichartigen Atomgruppierung in den drei erwähnten Körpern.

Vor Kurzem wies ich nach, dass sich durch Einwirkung wasser-entziehender Mittel auf das Acetophenonaceton, dessen Carbonsäure-ester und den Acetylacetessigester Furfuranderivate bilden<sup>4)</sup>, deren Entstehung in der Weise gedeutet werden muss, dass in der Gruppe



die sich im Diketon und den beiden Estern vorfindet, eine Umlagerung

1) Diese Berichte XVI, 1465.

2) Diese Berichte XVI, 1477, XVII, 142, 1034.

3) Diese Berichte XVI, 2176.

4) Diese Berichte XVII, 2756.





bildete Farbstoff ist sehr beständig, bei langem und starkem Erhitzen geht die Farbe in blauviolett über.<sup>1)</sup>

Die Laubenheimer'sche Reaction zeigt der Körper in der Kälte nicht. Versetzt man jedoch eine Lösung desselben in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. (Phenanthrenchinon, für sich mit Eisessig und Schwefelsäure erhitzt, zeigt diese Färbung nicht.)

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}S$
C	75.80	75.86 pCt.
H	6.09	5.75 »
S	18.64	18.39 »

### Phenylmethylpyrrol<sup>2)</sup>

erhält man durch einstündiges Erhitzen von Acetophenonaceton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 150°. Zur Reindarstellung des Körpers schlägt man das beim Phenylmethylthiophen angegebene Verfahren ein. Die Ausbeute beträgt ungefähr 70 pCt. der Theorie. Die neue Substanz stellt stark glänzende, weisse Blätter dar, welche sich, dem Lichte ausgesetzt, bald oberflächlich roth färben. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Ligroin, Benzol und Eisessig. Die Verbindung sublimirt unter theilweiser Verkohlung in prächtigen, atlasglänzenden Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Versetzt man das in Eisessig gelöste Pyrrolderivat mit einer Lösung von Isatin in concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth. In Wasser gegossen, scheidet sich der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken ab.

Das Phenylmethylpyrrol löst sich in heisser, rauchender Salzsäure und kalter, concentrirter Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Vermischt man eine alkoholische Lösung desselben mit einer gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth und bei langsamer Verdunstung scheidet sich das Pikrat in dunkelrothen Krystalschuppen aus. Dasselbe ist sehr unbeständig, es wird durch kaltes, schneller durch heisses Wasser

<sup>1)</sup> Das Acetophenonaceton, mit Schwefelsäure und Isatin erhitzt, giebt eine beständige, carminrothe Farbenreaction.

<sup>2)</sup> In neuester Zeit erhielt L. Knorr durch Einwirkung von Ammoniak auf Diacetbernsteinsäureester einen Dimethylpyrroldicarbonsäureester. Diese Berichte XVII, 2869.

und auch bei längerem Liegen an der Luft in Phenylmethylpyrrol und Pikrinsäure zerlegt.

Trägt man in eine Lösung des neuen Pyrrolkörpers in absolutem Aether, oder besser in Benzol, Kalium ein und erwärmt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in weissen Flocken ab. Durch Wasser oder Säuren wird dieselbe zersetzt und konnte das Phenylmethylpyrrol unverändert wiedergewonnen werden.

	Gefunden			Ber. für $C_{11}H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	83.66	84.32	—	84.08 pCt.
H	7.24	7.38	—	7.00 »
N	—	—	8.63	8.92 »

Mit dem Studium der Einwirkung von Phosphorpentasulfid und Ammoniak auf das Acetonylaceton, den Acetonylacetessigester und den Acetophenonacetessigester bin ich beschäftigt.

#### 70. C. F. Göhring: Einwirkung von Aldehyd auf Paranitrobenzaldehyd.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akadem. der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 12. Februar.)

Beim Studium der Condensation des Paranitrobenzaldehydes mit Aceton fanden Baeyer und Becker <sup>1)</sup>, dass die Nitrogruppe in der Parastellung ebenso wirkt wie in der Orthostellung bezüglich der Beständigkeit der durch die Anlagerung von Aldehyd (oder Aceton) an die aromatischen Aldehyde entstehenden Aldole.

In einer gleich darauf erschienenen Abhandlung <sup>2)</sup> theilen Baeyer und Drewsen mit, dass die Condensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd genau so verläuft, wie diejenige mit Aceton unter Bildung von Orthonitro- $\beta$ -phenylmilchsäurealdehyd, der jedoch eine lockere Verbindung mit Acetaldehyd eingeht.

Auf gütige Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich nun das nitrirte Bittermandelöl der Parareihe auf Aldehyd einwirken lassen und hierbei gefunden, dass auch diese Condensation gerade so vor sich geht, wie die des Paranitroaldehydes mit Aceton, wobei der ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1968.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2205.