

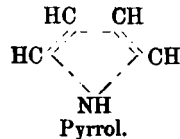
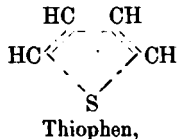
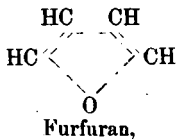
69. C. Paal: **Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.**

[I. Mittheilung.]

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

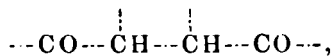
(Eingegangen am 12. Februar.)

Durch V. Meyer's¹⁾ 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 erzeugen²⁾, 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 Sandmeyer³⁾ 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 bilden⁴⁾, deren Entstehung in der Weise gedeutet werden muss, dass in der Gruppe



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

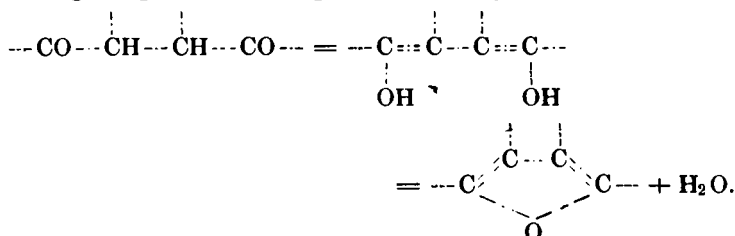
1) Diese Berichte XVI, 1465.

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

3) Diese Berichte XVI, 2176.

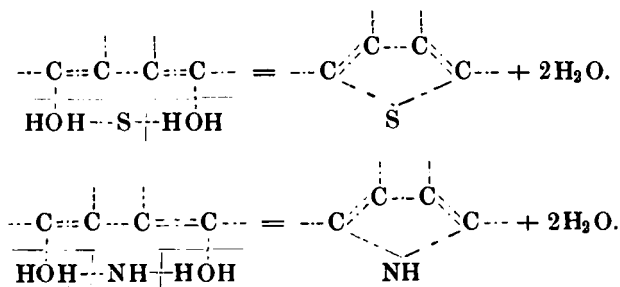
4) Diese Berichte XVII, 2756.

und darauf folgende Wasserabspaltung stattfindet und so die Bildung des fünfgliedrigen Furfuranringes bewerkstelligt wird:

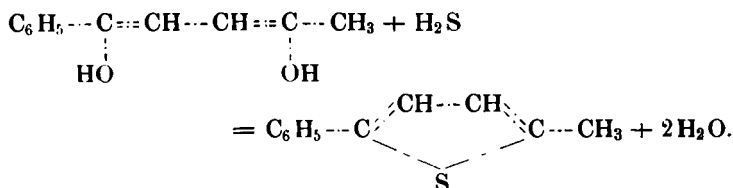


War die Eingangs erwähnte Annahme einer analogen Constitution des Furfurans, Thiophens und Pyrrols richtig, so schien es möglich, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff (oder von Körpern, die bei Gegenwart von Wasser Schwefelwasserstoff entwickeln) und Ammoniak auf das Acetophenonaceton, oder einen der oben erwähnten Diketon-carbonsäureester zu Thiophen- resp. Pyrrolderivaten zu gelangen.

Die Entstehung eines Thiophen- oder Pyrrolringes durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Ammoniak auf den labilen Atomcomplex lässt sich in folgender Weise veranschaulichen:

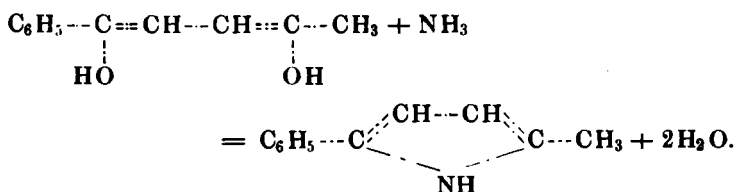


Ich habe vorerst das Acetophenonaceton in dieser Hinsicht untersucht und gelangte durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Doppelketon in der That zu einem Körper, der sich durch seine chemische Zusammensetzung und sein sonstiges Verhalten unzweifelhaft als Thiophenderivat zu erkennen giebt. Der aus dem Phosphorpentasulfid entwickelte Schwefelwasserstoff reagirt auf das Diketon, das in labiler Form gedacht werden muss, in folgender Art:



Die entstandene Verbindung ist Phenylmethylthiophen.

Ganz analog wirkt alkoholisches Ammoniak auf das Acetophenonaceton ein. Das Reaktionsprodukt besitzt alle charakteristischen Merkmale eines Pyrrolkörpers und ist Phenylmethylpyrrol.



Die Entstehung eines Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivates aus ein und demselben Körper, dem Acetophenonaceton, bestätigt von neuem die Richtigkeit der eingangs erwähnten Annahme einer chemischen Zusammengehörigkeit der drei Körperklassen.

Phenylmethylthiophen, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{S}$.

Acetophenonaceton wird mit überschüssigem, feingepulvertem Phosphorpentasulfid im zugeschmolzenen Rohr ungefähr eine halbe Stunde auf $120\text{--}130^\circ$ erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt nach dem Erkalten eine schwarze, krystallinische Masse dar, welche man in mässig verdünnte Natronlauge einträgt und im Wasserdampfströme destillirt. Der neue Körper sammelt sich im Kühlrohr krystallinisch an und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man gewinnt ungefähr $60\text{--}70$ pCt. der theoretischen Ausbeute an Phenylmethylthiophen. Die Einwirkung des Phosphorpentasulfids auf das Diketon geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die neue Substanz besitzt grosses Krystallisationsvermögen, aus Alkohol, Ligroin oder mit Wasser verdünntem Aceton erhält man sie bei langsamer Verdunstung in mehrere Centimeter langen, glänzenden, farblosen Nadeln. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig; in Schwefelsäure löst sie sich unter Bräunung auf.

Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung leicht flüchtig, sie sublimirt schon unter 100° . Das neue Thiophenderivat erweicht bei 49° und ist bei 51° vollständig geschmolzen, es siedet constant bei $270\text{--}272^\circ$ (uncorr.).

Versetzt man eine Lösung des Phenylmethylthiophens in concentrirter Schwefelsäure mit etwas Isatin und erwärmt, so tritt die für die Thiophene charakteristische blaue Farbenreaktion ein. Der ge-

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

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 »

Phenylmethylpyrrol²⁾

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

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

²⁾ 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 ¹⁾, 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 ²⁾ theilen Baeyer und Drewsen mit, dass die Condensation des Orthonitrobenzaldehydes mit Aldehyd genau so verläuft, wie diejenige mit Aceton unter Bildung von Orthonitro- β -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-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1968.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2205.