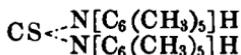


*Dialkylsulfoharnstoff*, welcher bei der vorher beschriebenen Operation als Rückstand bleibt, ist in Alkohol sehr schwer löslich. In Eisessig löst er sich leichter; er krystallisirt aus demselben in weissen Nadeln, welche bei 252° schmelzen. Die Formel



erheischt 8.7 pCt. Schwefel; gefunden wurden 9.29 pCt.

Bei Ausführung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche ist mir von den HHrn. Dr. J. Frenzel und Dr. S. Ruhemann sehr dankenswerthe Hilfe geleistet worden.

### 362. G. Ciamician und P. Magnaghi: Ueber die Einwirkung der Wärme auf Acetyl- und Carbonylpyrrol.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass das Acetylpyrrol sich beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf ca. 300° in Pyrrylendimethyldiketon verwandelt. Zur Erklärung dieses Vorganges wurde schon damals die Vermuthung ausgesprochen, dass sich vielleicht, bei der hohen Temperatur, das Acetylpyrrol erst in Pyrrylmethylketon verwandelt und dieses dann durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids in Dipseudoacetylpyrrol übergeführt werde.

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir das Acetylpyrrol für sich erhitzt und haben gefunden, dass es dabei wirklich die erwähnte Umbildung erleidet.

Beim Erhitzen des Acetylpyrrols in Röhren über 300° wird dasselbe zum grössten Theil verkohlt, und es bilden sich dabei Ammoniak, kohlen-saures Ammon und wahrscheinlich kleine Mengen von Pyrrol. Damit die Reaction im gewünschten Sinne erfolge, darf man die Temperatur von 300° nicht überschreiten. Wir haben 5 g Acetylpyrrol, das keine Spur Pyrrylmethylketon enthielt, in geschlossenen Röhren auf 250—280° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren macht sich ein ganz kleiner Druck bemerkbar und der Inhalt derselben besteht aus einer braunen Flüssigkeit, welche mit Wasserdämpfen destillirt wurde. Es

<sup>1)</sup> Ciamician und Silber, diese Berichte XVIII, 881.

geht unangegriffenes Acetylpyrrol über und die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit, in welcher kleine Mengen einer schwarzen, harzartigen Substanz suspendirt sind, wird filtrirt und mit Aether ausgeschüttelt. Man erhält so einen festen Körper, welcher einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt, sich als reines Pyrrolmethylketon erwies.

Wir hofften, nach diesen Erfahrungen, durch Erhitzen von Acetylpyrrol mit verschiedenen organischen Säureanhydriden zu gemischten Pyrrolendiketonen zu gelangen, und versuchten durch Anwendung von Benzoësäureanhydrid die Verbindung  $C_4H_2 \left[ \begin{array}{l} COCH_3 \\ COC_6H_5 \end{array} \right] NH$  darzustellen.

Die Reaction verläuft jedoch durchaus nicht in der erwarteten Weise. Beim Erhitzen eines Gemenges von Acetylpyrrol und Benzoësäureanhydrid auf 280—300° erhält man nur kleine Mengen von Pyrrolmethylketon, erhöht man die Temperatur bis über 320°, so verkohlt die Masse fast vollständig und es lassen sich daraus nur Spuren von Benzamid gewinnen. Bei dieser Gelegenheit haben wir gefunden, dass der letztgenannte Körper um zwei Grade höher schmilzt, als bis jetzt beobachtet wurde.<sup>1)</sup> Reines Benzamid verflüssigt sich nämlich bei 130°; es giebt mit Silbernitrat und Ammoniak eine Silberverbindung in Form eines weissen Niederschlags, was, wie wir glauben, bis jetzt noch nicht angegeben wurde.

Die leichte Umwandlung des Acetylpyrrols in Pyrrolmethylketon gab uns Veranlassung, auch das von uns vor Kurzem dargestellte Carbonylpyrrol<sup>2)</sup> in den Kreis unserer Untersuchung zu ziehen. Die Reaction gewinnt in diesem Falle an Interesse, weil dieser Körper bei höherer Temperatur zwei verschiedene, isomere Verbindungen liefert, von welchen die eine das von uns schon beschriebene Dipyrrolketon<sup>3)</sup> ist, die andere aber ein Zwischenproduct von der Formel  $C_4H_4N---CO---C_4H_3NH$  darstellt, welches wir Pyrrolylpyrrol nennen werden, da es das Radical der Carbopyrrolsäure enthält, welches »Pyrrolyl« genannt wurde.<sup>4)</sup>

Man erhitzt das Carbonylpyrrol (5 g) in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 250°. Der schwarze, flüssige Röhreninhalt wird hierauf mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das unverändert gebliebene Carbonylpyrrol übergeht, welches ohne weitere Reinigung zu einer zweiten Operation wieder verwendet werden kann. Die zurückbleibende, gelbe Lösung wird noch heiss filtrirt, um sie von harzartigen Substanzen zu befreien, und der unlösliche, schwarze Rückstand wieder-

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1785.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 415 und 419.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 415 und 419.

<sup>4)</sup> Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVII, 2944.

holt mit heissem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Filtrate trüben sich beim Erkalten und setzen kleine, stark gefärbte Nadeln ab, welche der Flüssigkeit mit Aether entzogen werden. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung bleibt ein Oel zurück, welches bald zu einer braun gefärbten Krystallmasse erstarrt. Das auf diese Weise gewonnene Rohproduct (5 g aus 20 g Carbonylpyrrol) wird erst aus verdünntem Weingeist, dann aus siedendem Benzol wiederholt umkrystallisirt. Es gelingt auf diese Weise, einen in kleinen, weissen Nadeln anschiessenden Körper zu isoliren, welcher bei  $160^{\circ}$  schmilzt und alle Eigenschaften des Dipyrrolketons besitzt.

Wir haben bei dieser Gelegenheit durch langsames Verdunsten einer ätherischen Lösung von Dipyrrolketon grössere, wohlausgebildete Krystalle dieser Verbindung erhalten können, welche von Hrn. G. La Valle krystallographisch untersucht wurden.

### Krystallform des Dipyrrolketons:

Krystallsystem: trimetrisch.

Constanten:  $a : b : c = 2.53109 : 1 : 2.90144$ .

Beobachtete Formen und Combinationen: (110) (101) (102).

Fig. 1.

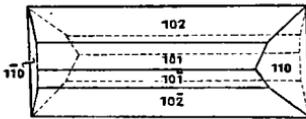
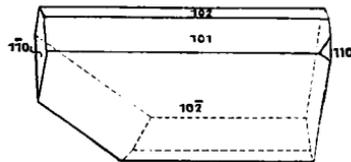


Fig. 2.



Winkel	Gemessene Grenzwerte	Mittel	Berechnet	n
101 : 101	$82^{\circ} 4' - 82^{\circ} 23'$	$82^{\circ} 12'$	*	3
110 : 110	—	$43^{\circ} 7'$	*	2
110 : 101	$73^{\circ} 5' - 74^{\circ} 36'$	$73^{\circ} 51'$	$73^{\circ} 55' 30''$	4
110 : 102	$79^{\circ} 21' - 79^{\circ} 31'$	$79^{\circ} 25'$	$79^{\circ} 28' 18''$	3
102 : 101	$18^{\circ} 53' - 19^{\circ} 17'$	$19^{\circ} 3'$	$19^{\circ} 9' 21''$	6

Spitze Bisectrix normal zu (100).

Ebene der optischen Achsen parallel zu (100).

Die Krystalle hatten meistens das Aussehen wie in Fig. 1 und waren nach der y-Achse verlängert, seltener waren sie, wie in Fig. 2, tafelförmig entwickelt durch das Vorwalten der Fläche (102).

Das Dipyrrolketon hat auch in krystallographischer Hinsicht manche Aehnlichkeit mit dem Pyrrylmethylketon, das dem monoklinen Systeme angehört, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

Pyrrolmethylketon $\text{CO} \leftarrow \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Dipyrrolketon $\text{CO} \leftarrow \begin{array}{l} \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{NH} \end{array}$
$a : b : c = 2.91833 : 1 : 3.01735$ $100 : 001 = 79^\circ 41'$ $111 : \left. \begin{array}{l} 001 = 69^\circ 18' 34'' \\ 100 = 68^\circ 48' \end{array} \right\}$ $111 : \bar{1}\bar{1}\bar{1} = 55^\circ 30'$	$a : b : c = 2.53109 : 1 : 2.90144$ $101 : 10\bar{1} = 82^\circ 12'$ $110 : \left. \begin{array}{l} 10\bar{1} \\ 101 \end{array} \right\} = 73^\circ 55' 30''$ $110 : \bar{1}10 = 43^\circ 7'$

Es muss noch hervorgehoben werden, dass das Dipyrrolketon dagegen gar keine krystallographische Analogie mit dem Carbonylpyrrol aufweist.

Die Mutterlaugen, welche bei der Reinigung des Dipyrrolketons abfallen, enthalten einen anderen, in Benzol löslicheren Körper, welcher vom ersteren leicht durch Umkrystallisiren aus Petroläther getrennt werden kann. Die Benzollösungen werden zu diesem Zwecke zur Trockene verdampft und der Rückstand mit heissem Petroleumäther behandelt. Das Dipyrrolketon bleibt fast vollständig zurück, während der neue Körper leicht aufgenommen wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Petroläther wird derselbe leicht analysenrein erhalten. Er scheidet sich aus den heissen Lösungen beim Erkalten in Form von weissen, seidenglänzenden Blättchen aus, welche bei  $62-63^\circ$  schmelzen.

Die Analyse ergab:

In 100 Theilen:	Berechnet
Gefunden	für $\text{C}_4\text{H}_4\text{N} \leftarrow \text{CO} \leftarrow \text{C}_4\text{H}_3\text{NH}$
C 67.22	67.50 pCt.
H 5.31	5.00 »

Dieser Körper ist das Pyrrolylpyrrol. Er hat, wie man sieht, dieselbe Zusammensetzung und denselben Schmelzpunkt wie das Carbonylpyrrol, unterscheidet sich jedoch von diesem schon durch sein äusseres Aussehen, denn während das Carbonylpyrrol stets in grossen, monoklinen, farblosen, glasglänzenden Rhomboedern auftritt, krystalisirt das Pyrrolylpyrrol immer in feinen, weissen; seidenglänzenden Blättchen. Ausserdem ist letztgenannter Körper im Gegensatze zum Carbonylpyrrol mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und bildet mit Silbernitrat und Ammoniak einen gelben Niederschlag, welcher wahrscheinlich die Silberverbindung der Formel  $\text{CO} \leftarrow \begin{array}{l} \text{N C}_4\text{H}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N Ag} \end{array}$  darstellt, während das Carbonylpyrrol die ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt.

Die drei isomeren Verbindungen, von welchen bis jetzt die Rede war (Carbonylpyrrol, Pyrrolylpyrrol und Dipyrrylketon), unterscheiden sich noch besonders von einander durch ihr Verhalten gegen siedende Kalilauge. Das Dipyrrylketon wird nicht angegriffen, das Carbonylpyrrol zerfällt glatt in Kohlensäure und Pyrrol, und das Pyrrolylpyrrol wird in Pyrrol und  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure gespalten. Letztere wurde durch Ueberführung in den bei  $73^{\circ}$  schmelzenden Methyläther als solche sicher erkannt.<sup>1)</sup>

Aus der vorliegenden Arbeit geht somit hervor, dass solche Pyrrolabkommlinge, die an Stelle des Imidwasserstoffs ein Säureradical enthalten, sich durch die Einwirkung der Wärme in stabilere Verbindungen umsetzen, in welchen diese Radicale an Kohlenstoff gebunden sind. Es entstehen auf diese Weise ketonartige Verbindungen.

Das Acetylpyrrol verwandelt sich in Pyrrylmethylketon und aus dem Carbonylpyrrol gehen zwei isomere Verbindungen hervor, welche die zwei Phasen dieser Umbildung bezeichnen.

Aus  $C_4H_4N \cdot CO \cdot CH_3$  wird  $\begin{array}{c} C_4H_3NH \\ | \\ CO \cdot CH_3 \end{array}$ ; aus  $CO \cdot \begin{array}{c} N C_4H_4 \\ N C_4H_4 \end{array}$  entsteht  $C_4H_4N \cdot CO \cdot C_4H_3NH$  und  $CO \cdot \begin{array}{c} C_4H_3NH \\ C_4H_3NH \end{array}$

Das Pyrrolylpyrrol ist ein Pyrrolabkommling, welcher an Stelle des Imidwasserstoffs das Radical der Carbopyrrolsäure enthält.

Rom, Istituto Chimico, 20. Juni 1885.

### 363. Julius Thomsen: Zur Constitution des Thiophens.

(Eingegangen am 5. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Vor etwa fünf Jahren habe ich aus meinen thermochemischen Arbeiten mit Benzol den Schluss gezogen, dass das Benzol keine doppelten Bindungen enthalte, und dass die 6 Kohlenstoffatome desselben durch 9 einfache Bindungen verknüpft seien (diese Berichte XIII, 1808 ff). Spätere Untersuchungen über andere aromatische Verbindungen, wie Toluol, Mesitylen, Anisol, Anilin, Phenol und Phenylchlorid, deren Einzelheiten ich in dem jetzt unter der Presse sich befindenden vierten Bande meiner »Thermochemischen Untersuchungen«

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1152.