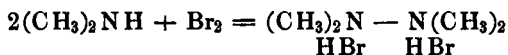
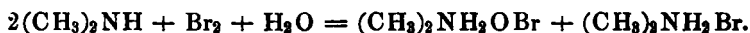


setzt ist. Dies Verhalten kann durch jede der folgenden Gleichungen Ausdruck finden:



oder



Da ein Zusatz von Salzsäure zu der entfärbten Lösung Brom in Freiheit setzt, ist die Gültigkeit der zweiten Gleichung anzunehmen. Setzt man also Bromwasser zu einer Lösung von Dimethylamin, so entstehen zuerst unterbromigsaures und bromwasserstoffsäures Dimethylamin, und erst auf weiteren Bromzusatz geht ersteres in das beschriebene gelbe Bromadditionsproduct über.

Berlin. Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

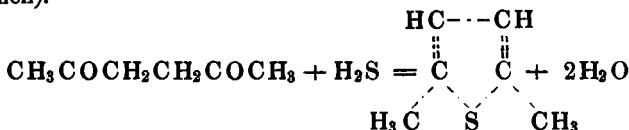
446. C. Paal: Synthese von Thiophen- und Pyrrolderivaten.

(Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Universität Erlangen.)

(Eingegangen am 13. August.)

Das Acetophenonaceton geht, wie ich in meiner ersten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand nachwies, durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff (P_2S_5) in Phenylmethylthiophen, bei Einwirkung von Ammoniak in Phenylmethylpyrrol über.

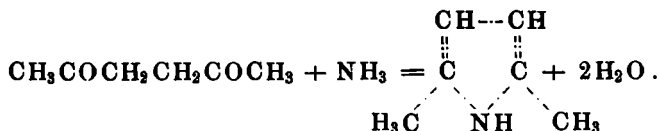
Ebenso verhält sich das dem erwähnten Doppelketon analog constituirte Acetonylaceton²⁾. Lässt man Phosphortri- oder Penta-sulfid auf dasselbe einwirken, so liefert es glatt Thioxen (Dimethylthiophen).



Alkoholisches Ammoniak erzeugt aus dem Diketon Dimethylpyrrol.

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 367.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 58.



Das synthetische Dimethylthiophen zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem vor Kurzem von J. Messinger¹⁾ aus dem Xylol des Handels isolirten Thioxen. Ob es in der That mit letzterem identisch ist, kann ich noch nicht mit Sicherheit sagen.

Das aus dem Acetylaceton dargestellte Dimethylpyrrol erwies sich identisch mit dem von Weidel und Ciamician²⁾ aus dem animalischen Theer und von L. Knorr³⁾ aus der Dimethylpyrroldicarbonsäure erhaltenen Pyrrolderivat.

Thioxen, C₈H₈S.

3 Theile Acetylaceton werden mit 2 Theilen feingepulvertem Phosphorpentasulfid (oder P₂S₅) im Einschmelzrohr ungefähr eine Stunde auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Thioxen als fast farblose Flüssigkeit auf dem überschüssigen Schwefelphosphor aus und wird von letzterem abgegossen. Es enthält beträchtliche Mengen Schwefel gelöst, von welchem man es durch Destillation befreit. Nach nochmaliger fractionirter Destillation über Natrium erhält man ungefähr 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an vollkommen reinem Thioxen.

In reichlicher Menge entsteht dasselbe auch beim Kochen von Acetylaceton mit Schwefelphosphor am Rückflusskühler. Das Thioxen stellt eine farblose, leicht bewegliche und leichtflüchtige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruche dar, welche bei 134—135° (uncorrig.) siedet. Mit Isatin und Schwefelsäure liefert es eine in der Kälte kirschrothe Färbung, welche beim Erwärmen in rothbraun übergeht.

Setzt man zu einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig Thioxen und hierauf concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzem Stehen prachtvoll violett. Eine Lösung von Benzoylameisensäure in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz des Thiophenderivats eine dunkelrothbraune Farbenreaction. In Wasser gegossen scheidet sich das Condensationsproduct in Form schön gelbgefärbter Flocken ab, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen. Das Thioxen besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, Schwefel in erheblicher Menge zu lösen.

1) Diese Berichte XVIII, 563, 1636.

2) Diese Berichte XIII, 78.

3) Diese Berichte XVIII, 1558.

| | Gefunden | Ber. für C_8H_8S |
|---|----------|--------------------|
| C | 63.95 | 64.29 pCt. |
| H | 7.47 | 7.14 > |
| S | 28.82 | 28.57 > |

Dibromthioxen. Setzt man zu einer Lösung des Thioxens in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein hellgefärbtes Oel zurück, das nach kurzer Zeit in grossen Nadeln krystallisirt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Substanz kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, in Wasser gegossen und im Wasserdampfstrom destillirt. Die Bromverbindung scheidet sich in Kühlrohr und Vorlage schön krystallisirt ab.

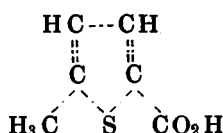
Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz erweichte bei 47° und war bei 50° vollständig geschmolzen. (J. Messinger giebt als Schmelzpunkt seines Dibromthioxens 46° an, loc. cit.)

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_8Br_2S$ |
|----|----------|------------------------|
| Br | 59.34 | 59.25 pCt. |

Trägt man Dibromthioxen in überschüssiges Brom unter Kühlung ein, so löst es sich unter Zischen und Bromwasserstoffentwicklung darin auf. Die Lösung wurde 12 Stunden stehen gelassen und hierauf unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die neue Verbindung scheidet sich in glänzenden Blättchen an den Wänden des Gefässes aus. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei $142-144^\circ$. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, weissen Nadeln, aus Eisessig in grossen, schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln und sublimirt unter geringer Zersetzung in feinen, verfilzten Nadelchen. Einer Brombestimmung zufolge ist der neue Körper ein Tribromthioxen.

| | Gefunden | Ber. für $C_8H_5Br_3S$ |
|----|----------|------------------------|
| Br | 68.71 | 68.76 pCt. |

Bei der Oxydation des Thioxens mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich als Hauptproduct eine Säure, welche, wie eine Schwefelbestimmung ergab, als Methylthiophencarbonsäure (Thiitolencarbonsäure),



aufzufassen ist.

Dieselbe schmilzt bei 142° , enthält aber noch eine sehr geringe Menge eines Körpers, den ich für eine Thiophendicarbonsäure halte. Obwohl ich zur Oxydation des Thioxens die für die Bildung einer Dicarbonsäure nöthige Menge Kaliumpermanganat anwendete, entsteht demnach doch als Hauptproduct nur eine Monocarbonsäure, während J. Messinger (loc. cit.) bei der Oxydation des Steinkohlentheerthioxens direct zu einer Thiophendicarbonsäure gelangte. Die neue Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, aus welch' letzterem sie in weissen Nadeln krystallisirt. Bei ungefähr 120° beginnt die Thiotolencarbonsäure in langen Nadeln zu sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Die Säure liefert mit Isatin und Schwefelsäure keine Farbenreaction.

| | | |
|---|----------|-----------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_6H_6SO_2$ |
| S | 22.60 | 22.53 pCt. |

Das Silbersalz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches auch in kaltem Wasser etwas löslich ist.

Ich beabsichtige aus der Thiotolencarbonsäure das Thiotolen und aus diesem durch Oxydation die entsprechende Thiophenmonocarbonsäure darzustellen.

Dimethylpyrrol, C_6H_9N .

Acetylaceton wird mit alkoholischem Ammoniak in geringem Ueberschuss im Einschmelzrohr eine Stunde auf 150° erhitzt. Das überschüssige alkoholische Ammoniak wird hierauf vorsichtig verdunstet und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält so eine farblose, unzersetzt bei 165° (743 mm Druck) siedende Flüssigkeit, welche alle charakteristischen Merkmale besitzt, die von Weidel und Ciamician (loc. cit.) und L. Knorr (loc. cit.) für das Dimethylpyrrol angegeben wurden. Sie giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit Isatin, Phenanthrenchinon und Benzoylameisensäure erhält man rothe bis rothbraune Farbenreactionen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Dämpfe des Pyrrolkörpers intensiv roth gefärbt. Metallisches Kalium verwandelt das Dimethylpyrrol in ätherischer Lösung in die entsprechende Kaliumverbindung, die ein weisses, am Licht sich allmählich bräunendes Pulver darstellt, aus welchem auf Zusatz von Wasser das Pyrrolderivat unverändert wieder abgechieden werden kann.

| | | |
|---|----------|--------------------|
| | Gefunden | Ber. für C_6H_9N |
| N | 14.34 | 14.74 pCt. |