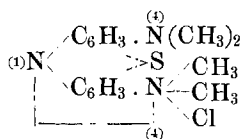


	Berechnet	Gefunden
C	38.87	38.78 pCt.
H	4.21	4.39 »

Weder dem Methylenweiss, noch dem Methylenblau können somit die von mir vorgeschlagenen Strukturformeln zuertheilt werden; ich bin vielmehr in Uebereinstimmung mit Hrn. Bernthsen — dessen schöne Arbeit über das Thiodiphenylamin <sup>1)</sup> in ihrem weiteren Verlauf dies, wie ich nicht zweifle, experimentell bestätigen wird — der Meinung, dass in dem Methylenweiss ein Tetramethyldiparamidothiodiphenylamin vorliegt und das Chlorhydrat des Methylenblau nach dem Schema:



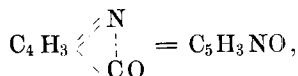
constituirt aufzufassen ist.

Die Art der Atomverkettung, wie sie Hr. Erlenmeyer <sup>2)</sup> dem Bindschedler'schen Dimethylphenylengrün zuschreibt, besitzt viel wahrscheinlicher meine aus Nitrosodimethylanilin und Dimethylanilin gewonnene Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$ , eine Anschauung, welche ich schon früher gehegt und an anderem Orte deutlich ausgesprochen habe.

## 21. G. L. Ciamician und P. Silber: Synthese des Pyrocolls.

(Eingegangen am 14. Jan.; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Die Untersuchungen, die bisher <sup>3)</sup> über diese merkwürdige Substanz, welche man bei der trockenen Destillation der Gelatine erhält, gemacht wurden, ergaben als Resultat, dass das Pyrocoll mit grosser Wahrscheinlichkeit als das Anhydrid der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure angesehen werden muss. Da es jedoch bisher nicht gelang das Pyrocoll auf synthetischem Wege, ausgehend von der Carbopyrrolsäure zu erhalten, so blieb diese Frage bisher noch immer unentschieden, umsomehr als das Pyrocoll nicht die einfache Formel:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2896.

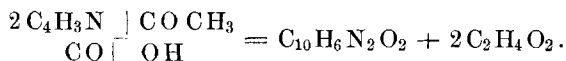
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2857.

<sup>3)</sup> Weidel und Ciamician, Gazz. chim. ital. XI, 28; Ciamician und Danesi, Gazz. chim. ital. XII, 28; Ciamician und Silber, Gazz. chim. ital. XIII, 320 und 403.

sondern die doppelte:  $C_{10}H_6N_2O_2$  besitzt, wie dies durch die Dampfdichte und die Existenz eines Monobrompyrocolls » $C_{10}H_5BrN_2O_2$ « bewiesen wird. Bei einer solchen complicirten Zusammensetzung konnten die bisherigen Versuchsergebnisse auf verschiedene Weise gedeutet werden, und die Analogie zwischen der Brenzschleimsäure und dem Pyrocoll, die von uns jüngst hervorgehoben wurde, liess die endliche Feststellung auf dem Wege der Synthese die Beziehung zwischen letzterem und der  $\alpha$ -Carbopyrrolsäure geboten erscheinen.

Die Entdecker des Pyrocolls betonten besonders die Thatsache, dass bei Behandlung der Carbopyrrolsäure mit wasserentziehenden Mitteln, wie Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure oder Salzsäure es nicht gelingt das gewünschte Ziel zu erreichen.

Wir haben nun einen andern Weg eingeschlagen und haben versucht, mit Hülfe der Acetylverbindung der Carbopyrrolsäure das Ziel zu erreichen, in der Annahme, dass dieser Körper unter Verlust von 1 Mol. Essigsäure sich in Pyrocoll verwandeln werde:



Der Versuch bestätigte vollständig unsere Voraussetzung. Beim Destilliren einer Lösung von Carbopyrrolsäure in Essigsäureanhydrid und beim stärkeren Erhitzen des öligen Rückstandes beobachtet man die Sublimation von Blättchen, die alle charakteristischen Eigenschaften des Pyrocolls aufweisen.

#### Darstellung der Carbopyrrolsäure.

Bevor wir die Methode beschreiben, die wir befolgten, um in grösserer Menge auf synthetischem Wege Pyrocoll darzustellen, wollen wir einige Bemerkungen über die Darstellung der Carbopyrrolsäure aus dem schleimsauren Ammon vorausschicken. Das beste Verfahren einigermassen grössere Menge von Säure zu erhalten, ist immer noch das von Schwanert<sup>1)</sup> angegebene; denn bei Oxydation der Kaliumverbindung des Homopyrrols (Methylpyrrol) mit geschmolzenem Kali, die der eine von uns<sup>2)</sup> beschrieben hat, erhält man wenig befriedigende Resultate. Den Beobachtungen Schwanert's glauben wir das Folgende hinzufügen zu dürfen. Wir haben das schleimsaure Ammon in Portionen von 20 g in kleinen Glasretorten, die in einem Metallbad auf circa 300° erhitzt wurden, destillirt und haben von einem Kilo Schleimsäure 50 g völlig reines Carbopyrrolamid erhalten. Behufs der Darstellung der Carbopyrrolsäure aus dem Amid verseift Schwanert das letztere mit Barytwasser und erhält die Säure

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 116, 278.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. ital. XI, 226.

aus dem Barytsalz, indem er dasselbe mit Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt. Dieses Verfahren hat den Nachtheil, dass beim Ansäuern mit Schwefelsäure der schwefelsaure Baryt gleichzeitig mit der Carbopyrrolsäure fällt und andererseits bei Anwendung von Salzsäure die überschüssig zugesetzte Säure den Theil von Carbopyrrolsäure, der in Wasser gelöst bleibt, zersetzt. Wir verwandeln nun das Barytsalz in das Kali- oder Natronsalz, indem wir die Lösung mit kohlensaurem Kalium oder Natrium fällen, und das genügend eingeeengte Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses ansäuern und sofort einige Male rasch mit Aether ausziehen. Geht man von reinem Amid aus, trägt man Sorge jede Erwärmung bei Zusatz der Säure zu vermeiden und behandelt sofort mehrmals mit Aether, so erhält man die Carbopyrrolsäure völlig rein und in theoretischer Menge. Im anderen Falle giebt der Aetherextrakt eine mehr oder minder rothgefärbte Säure, die man durch eine Krystallisation aus Wasser oder wässrigem Alkohol reinigen muss; man erleidet hierbei einen nicht unerheblichen Verlust, da die Lösung sich beim Aufkochen zum Theil in Kohlensäure und Pyrrol zersetzt. Wir sind augenblicklich mit dem Studium einiger Abkömmlinge der Carbopyrrolsäure beschäftigt und hoffen in Kurzem hierüber berichten zu können.

#### Darstellung des Pyrocolls.

Man kocht 10 g Carbopyrrolsäure mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid während circa  $\frac{1}{4}$  Stunde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen. Die Säure löst sich und der Inhalt des Kolbens nimmt eine schwarze Farbe an, während sich Kohlensäure entwickelt, herrührend von einer partiellen Zersetzung der Säure oder der Acetylverbindung. In der Lösung findet man deshalb das »wahre Acetylpyrrol«<sup>1)</sup>. Man destillirt das überschüssige Anhydrid auf dem Wasserbade bei stark vermindertem Drucke ab und erhält im Rückstand ein fast schwarzes und dickes Oel, das keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Erhitzt man jetzt das Kölbchen, immer unter vermindertem Drucke, in einem Oelbade auf ca. 160 bis 190°, so geht mit den letzten Spuren von Essigsäureanhydrid das Acetylpyrrol über und man gelangt schliesslich an einen Punkt, bei welchem der ganze Kolbeninhalt plötzlich stark aufkocht und unter reichlicher Entwicklung von Essigsäuredämpfen völlig erstarrt. Bei diesem Punkt unterbricht man das Erhitzen und krystallisirt die schwarze feste Masse aus siedendem Eisessig um. Aus 10 g Carbopyrrolsäure erhält man so 3 g rohes Pyrocoll, das auf gewöhnliche

<sup>1)</sup> Ciamician und Dennstedt, Gazz. chim. ital. IX. 455.

