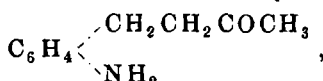


49. Adolf Baeyer und O. R. Jackson: Ueber die Synthese des Methylketols, eines Isomeren des Skatols.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 31. Januar 1880.)

Am Schlusse der Mittheilung über die Synthese von Aethylchinolin haben wir angegeben, dass das Orthoamidophenäthylmethylketon,



eine innere Condensation unter Bildung einer chinolinähnlichen Base erleidet und dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass ein Keton, in welchem die Carboxylgruppe an der zweiten Stelle der Seitenkette befindlich ist, ein entsprechendes Verhalten zeigen würde. Dies hat sich nun auch vollständig bestätigt.

Als Ausgangspunkt diente das Methylketon der Phenylessigsäure, welches nach Radziszewski ¹⁾ leicht durch Erhitzen eines Gemenges von phenylessigsaurem und essigsaurem Kalk erhalten werden kann. Das bei dieser Operation resultirende Produkt wurde fractionirt und der bei 210—220° übergehende Theil sehr allmählig in mit Eis gekühlte, rauchende Salpetersäure eingetragen. Das auf Zusatz von Wasser sich abscheidende, ölige Nitroprodukt wurde darauf erst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron in der Kälte gewaschen und endlich ohne weitere Reinigung mit Ammoniak und Zinkstaub am Rückflusskühler etwa 2 Stunden bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Als nun ein Dampfstrom durch die Flüssigkeit geleitet wurde, destillirte bei abwärts geneigtem Kühler eine milchige Flüssigkeit von starkem Indolgeruch über, welche sich bald unter Abscheidung farbloser Blättchen und Nadeln aufklärte. Die Substanz wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, im Vacuum getrocknet und der Analyse unterworfen. 0.210 g Substanz gaben folgende Resultate: die Formel C₉H₉N verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	82.44	81.95
H	6.87	7.03.

Der Körper ist also isomer mit Skatol, unterscheidet sich aber in vielen Beziehungen sowohl von dem Skatol als auch von dem Indol. Wir haben ihn daher in Anbetracht seiner Entstehungsweise Methylketol genannt.

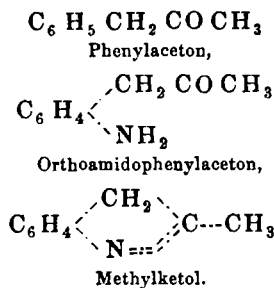
Das Methylketol ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils in Form von Nadeln

¹⁾ Diese Berichte III, 198.

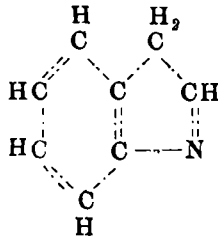
oder Blättchen ab, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Skatol zeigen. Von dieser Substanz unterscheidet es sich indessen sofort durch den indolartigen Geruch, da das Skatol eigentlich keinen charakteristischen Geruch besitzt und nur, besonders beim Kochen mit Wasser, stechend riecht. Ferner färbt das Methylketol einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth, genau so wie Indol, während Skatol diese Reaction nicht zeigt. Das Methylketol schmilzt bei 59° , bei stärkerem Erhitzen destillirt es ohne Zersetzung über. In kalter Salzsäure löst es sich leicht ohne Veränderung und giebt mit Platinchlorid ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz, wodurch es sich sowohl vom Indol als vom Skatol unterscheidet, bei denen die basischen Eigenschaften nur schwach ausgeprägt sind. Die wässerige, mit Pikrinsäure versetzte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sehr feine, gelbrothe Nadeln einer Pikrinsäureverbindung ab, ebenso wie dies Indol und Skatol thun. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt eine Zersetzung ein, indem sich die Flüssigkeit roth färbt, ein Verhalten, welches ebenfalls auch dem Indol und Skatol zukommt. Auf Zusatz einer Spur von Bromwasser oder einer angesäuerten Lösung von Chlorkalk tritt eine augenblicklich wieder verschwindende, blaue Färbung ein. Salpetrige Säure färbt die angesäuerte Lösung gelb.

Aus dem eben beschriebenen Verhalten des Methylketols geht deutlich hervor, dass dasselbe zwar in dieselbe Klasse von Substanzen gehört, wie das Indol und das Skatol, dass es aber kein Skatol ist. Es bleibt nun übrig zu untersuchen, ob es ein Homologes des Indols ist, oder ein Methylderivat einer noch unbekanntnen, dem Indol isomeren Base.

Da die Ausbeute an Methylketol etwa 10 pCt. des angewendeten Ketons beträgt, so ist es der Analogie nach wahrscheinlich, dass bei der Nitrirung die Nitrogruppe auch nur in diesem Verhältniss in die Orthostellung tritt. Bei der Reduction des Orthonitroketons tritt dann sofort unter Wasserabspaltung die Bildung des Methylketols ein. Die einfachste Formulirung dieses Vorganges ist folgende:



Hiernach würde das Methylketol das Homologe des Ketols sein, einer Base von folgender Constitution:



Die im Gange befindliche, weitere Untersuchung des Methylketols wird hoffentlich bald die Constitution dieser Substanz feststellen und dadurch auch neues Material für die Discussion der Formeln des Indols und des Skatols liefern.

50. E. Salkowski und H. Salkowski: Weitere Beiträge zur Kenntniss der Fäulnisprodukte des Eiweiss.

(In der Sitzung vorgetragen von Hrn. E. Salkowski.)

1) Ueber das Vorkommen von aromatischen Oxy Säuren unter den Fäulnisprodukten des Eiweiss.

In unserer letzten Mittheilung ¹⁾ über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand ist unter den Produkten der Fäulnis der Hornsubstanz eine aromatische Säure $C_8H_8O_3$ erwähnt worden, welche sich später ²⁾ als Paraoxyphenylessigsäure erwiesen hat. Indem wir die Methode, welche zur Auffindung dieser Säure geführt hatte, seitdem bei allen späteren (stets ohne Zusatz von Pankreas angestellten) Fäulnisversuchen mit Fleisch und Serumalbumin angewendet haben, ist es uns in allen Fällen gelungen, aromatische Oxy Säuren in meist erheblicher Menge unter den Fäulnisprodukten nachzuweisen. Diese Methode besteht einfach darin, dass das auf dem früher beschriebenen Wege erhaltene Gemisch von niederen Fettsäuren und aromatischen Säuren nicht für sich, sondern zunächst im Strome von überhitztem Wasserdampf destillirt wird. Hierdurch werden die Fettsäuren aus der Reihe der Essigsäure und die aromatischen Säuren aus der Reihe der Benzoësäure verflüchtigt, während die aromatischen Oxy Säuren (nebst etwa vorhandener Bernsteinsäure) im Rückstande bleiben. Zur vollständigen Vertreibung der flüchtigen Säuren ist bei Anwendung von 2 Kilo Fleisch eine etwa 24 stündige Destillation er-

¹⁾ Diese Berichte XII, 648.

²⁾ Ebendasselbst 1438.