

**634. G. Ciamician: Ueber das Verhalten des Methylketols und über die Constitutionsformel des Pyrrols.**

(Eingegangen am 3. December.)

Im Anschluss an die vorhergehende Abhandlung sei es mir gestattet, aus einer noch im Gange befindlichen Untersuchung einiges zu entnehmen, das mir geeignet erscheint, die Beziehungen, welche zwischen Pyrrol- und Indolkörpern bestehen, näher zu beleuchten. Von den zwei üblichen Formeln des Pyrrols lässt nur die eine, die von Baeyer vorgeschlagene, die Beziehungen dieses Körpers zum Indol deutlich hervortreten<sup>1)</sup>, allein obwohl schon mehrfach auf diese Beziehungen von verschiedener Seite hingewiesen wurde, so ist doch der experimentelle Beweis dafür noch nicht erbracht worden.

Zwar weisen einige bereits bekannten Eigenschaften des Indols und seiner Derivate auf eine solche Verwandtschaft hin, wie z. B. die Fichtenspahnreaction, die Reduction des Methylketols<sup>2)</sup> zu einer dem Pyrrolidin entsprechenden, secundären Base und auch das von v. Baeyer<sup>3)</sup> beobachtete Verhalten des Indols gegen Essigsäureanhydrid, weil dabei, wie es scheint, ebenso wie beim Pyrrol, zwei verschiedene Producte erhalten werden, wovon das eine ketonartiger Natur sein könnte, allein die bisher beobachteten Thatsachen sind nicht hinreichend, um bei der Wahl zwischen den zwei bekannten Pyrrolformeln entscheidend zu wirken.

Die folgende Ueberlegung scheint mir demnach angethan, die Frage einer definitiven Lösung näher zu bringen. Wenn das Indol wirklich zum Pyrrol in derselben Beziehung steht, wie das Chinolin zum Pyridin, so ist es zu erwarten, dass ebenso wie es möglich ist vom Pyrrol zu Pyridinderivaten zu gelangen, es möglich sein muss aus Indol oder Indolderivaten Chinolinderivate zu erhalten. Dieser Gedanke ist zwar schon vor einigen Jahren in einer von mir in Gemeinschaft mit M. Dennstedt<sup>4)</sup> veröffentlichten Abhandlung ausgesprochen worden, allein die Schwierigkeit der Beschaffung des nöthigen Materials hat sich bis jetzt der experimentellen Prüfung dieser Frage entgegengestellt.

Durch die glänzenden Synthesen, die E. Fischer vor Kurzem veröffentlicht hat, bin ich nun in der Lage, über einige von mir in Gemeinschaft mit Hrn. G. Magnanini angestellten Versuche zu be-

<sup>1)</sup> Siehe auch Ciamician, Gazz. Chim. ital. XVI, 46—63 und im Auszuge diese Berichte XIX, 550.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 879.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XII, 1314.

<sup>4)</sup> Diese Berichte XV, 1181.

richten. Wir haben zunächst mit dem leichter zugänglichen Methylketol begonnen, werden aber dieselben auch auf andere Indolderivate sowie auf das Indol selbst ausdehnen.

Aus unseren Untersuchungen hat sich ergeben, dass sowohl mit der Chloroformreaction, als auch namentlich durch Erhitzen des Methylketols mit Salzsäure auf 200° Chinolinderivate gebildet werden. Die letzte Reaction entspricht, wie man sieht, der von mir und Dennstedt<sup>1)</sup> zuerst beobachteten Verwandlung des Trimethylpyrrols in eine Pyridinbase und der unlängst von Dennstedt und Zimmermann<sup>2)</sup> an anderen, am Kohlenstoff alkylirten Pyrrolen gemachten Erfahrungen.

Ich will hier noch bemerken, dass das Methylketol und, obwohl schlechter, auch das Indol alle die für das Pyrrol bekannt gewordenen Farbenreactionen in analoger Weise liefert, so z. B. mit Isatin, Phenanthrenchinon und besonders schön und leicht mit Glyoxal.

Ueber alle diese Verhältnisse soll in Bälde näher berichtet werden, allein schon aus dem bisher Mitgetheilten scheint mir hervorzugehen, dass die lange vermuthete Verwandtschaft zwischen Indol und Pyrrol thatsächlich besteht und es zu erwarten ist, dass dieselbe durch weitere Reactionen immer besser hervortreten wird.

In dieser Hinsicht dürften von dem Verhalten der Indolderivate gegen Säureanhydride interessante Ergebnisse zu erwarten sein.

Roma, Istituto Chimico, 23. November 1886.

### 635. Heinrich Kiliani: Ueber Arabinose.

(Eingegangen am 30. November.)

In mehreren, im Laufe des letzten Jahres erschienenen Abhandlungen<sup>3)</sup> habe ich gezeigt, dass Lävulose und Dextrose sich sehr leicht mit Blausäure zu Cyanhydrinen vereinigen, welche bei geeigneter Behandlung in die gut krystallisirenden Lactone der entsprechenden Carbonsäuren verwandelt werden können; diese lieferten bei der Reduction durch concentrirte Jodwasserstoffsäure Heptolactone bezw. Heptylsäuren, aus deren anderweitig ermittelter Constitution dann be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1341.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 2189.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIII, 3066; XIX, 221, 767, 1128, 1914