

276. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Ueber die Einwirkung von Methyl- und Aethylamin auf Salicylaldehyd.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. April.)

Es erschien uns nicht unmöglich, durch Condensation des Salicylaldehyds mit primären Aminen der aliphatischen Reihe zum Indol und Homologen desselben resp. zu diesen Basen isomeren Körpern gelangen zu können. Obgleich der Versuch unseren Erwartungen nicht entsprach, glauben wir doch, unsere Beobachtungen, die wir bei der Einwirkung des Methyl- und Aethylamins gemacht haben, in Kürze beschreiben zu sollen.

Lässt man in einem kleinen mit Rückflusskühler versehenen Kolben durch eine abgewogene Menge Salicylaldehyd (1 Molekül) in langsamem Strom Methylamin (1 Molekül) eintreten, so scheiden sich sehr bald derbe, lebhaft gelb gefärbte Krystalle ab; dieselben sind leicht zersetzlich und bestehen aus einem dem Aldehydammoniak entsprechenden Additionsproduct.

Bei weiterem Einleiten erwärmt sich die Flüssigkeit, die Krystalle verschwinden wieder und gleichzeitig wird die Abspaltung von Wasser beobachtet. Obwohl die Temperatur bis zum Siedepunkt des Salicylaldehydes steigt, wird der Geruch nach Methylamin nur schwach wahrgenommen. Man lässt nach Beendigung der Reaction erkalten, nimmt mit Aether auf und trocknet mit Chlorcalcium. Nach dem Absieden des Aethers bleibt ein gelb gefärbtes Oel zurück, das vollkommen constant bei 229° siedet. Es wurde der Analyse unterworfen und ergab die folgenden auf die Zusammensetzung C_8H_9NO stimmenden Resultate:

I. 0.3136 g Substanz lieferten 0.8180 g Kohlensäure und 0.1839 g Wasser entsprechend 71.14 pCt. Kohlenstoff und 6.49 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2524 g Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 11° und 752.5 mm Druck, entsprechend 10.28 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden		pCt.
			I.	II.	
C ₈	96	71.11	71.14	—	
H ₉	9	6.66	6.51	—	»
N	14	10.37	—	10.28	»
O	16	11.86	—	—	»
	135	100.00			

Das demnach unter Austritt eines Moleküls Wasser gebildete Condensationsproduct wird sowohl beim Behandeln mit Säuren als auch mit Alkalien schon in der Kälte wiederum in seine Bestandtheile,

Salicylaldehyd und Methylamin, zerlegt. Wir haben es, um auch ein zweites Molekül Wasser abzuspalten, mit gekörntem Chlorzink vorsichtig im Oelbade erhitzt. Wasserabspaltung tritt allerdings aber unter vollständiger Verharzung ein; die Bildung von Indol oder einer ihm isomeren Base konnte auch nicht in Spuren nachgewiesen werden.

Ganz ebenso wie Methylamin verhält sich auch Aethylamin gegen Salicylaldehyd, das entstehende Condensationsproduct der Zusammensetzung $C_9H_{11}NO$ siedet constant bei 237° und ist ebenfalls ein gelb gefärbtes, in Wasser unlösliches, schweres Oel.

Die Analyse bestätigte die obige Zusammensetzung.

0.1548 g gaben 0.4120 g Kohlensäure und 0.1061 g Wasser entsprechend 72.59 pCt. Kohlenstoff und 7.62 pCt. Wasserstoff.

Aus der Formel berechnet sich für Kohlenstoff 72.84 pCt. und für Wasserstoff 7.38 pCt.

277. M. Dennstedt und J. Zimmermann: Reduction des Pyrrolenphtalids.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. April.)

Dass der von Ciamician und Dennstedt mit dem Namen Pyrrolenphtalid belegte Körper durch Natriumamalgam reducirt werden kann, ist von uns schon bei früherer Gelegenheit kurz erwähnt worden. (Siehe diese Berichte XIX, 2206.) Obwohl die Ausbeute bei dieser Reaction keine besonders gute und namentlich die Reindarstellung des entstehenden Körpers mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft ist, haben wir es doch für nöthig gehalten, durch den Versuch festzustellen, dass von dem Pyrrolenphtalid 2 Wasserstoffatome aufgenommen werden und so das erwartete Pyrrolenhydrophtalid gebildet wird.

Die Reduction wird zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: 2 — 3 g feingepulvertes Pyrrolenphtalid werden in ca. 250 g Wasser suspendirt und allmählich achtprocentiges Natriumamalgam in kleinen Portionen hinzugehan. Nach 2 — 3 Tagen ist das Pyrrolenphtalid nahezu verschwunden; man filtrirt über Asbest ab, säuert sehr schwach mit ganz verdünnter Schwefelsäure an und zieht schnell mehrere Male mit Aether aus. Den schwach röthlich gefärbten Aether, der sich an der Luft allmählich dunkler färbt, lässt man freiwillig verdunsten, wobei eine schön krystallisirende Substanz sich abscheidet. Es ist schwer,