

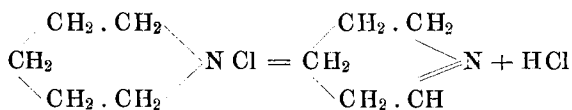
352. Eug. Lellmann: Ueber Piperylenchlorstickstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 12. Juni.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung möchte ich kurz über einige den Piperylenchlorstickstoff betreffende Beobachtungen vorläufig berichten, um Hrn. Schwaderer und mir die ungestörte Weiterarbeit zu sichern.

Es war anzunehmen, dass man durch Einwirkung von Alkalien auf den Piperylenchlorstickstoff gemäss der Umsetzung:

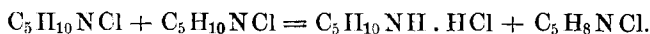


zu dem bis jetzt noch nicht dargestellten einfachsten Piperidein gelangen würde. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, diese Substanz zu fassen, die Hoffnung ist indessen noch nicht aufzugeben, da erst wenige Versuche angestellt wurden. Ich erhielt beträchtliche Mengen von Piperidin zurückgebildet, sodann eine gegen 150° siedende, gut krystallisirende Base, die sich mit Acetanhydrid stark erwärmte, also nicht das obige Piperidein vorstellen konnte. Ausserdem scheinen Schmelzpunkt und Siedepunkt dafür zu sprechen, dass hier eine höher moleculare Substanz vorliegt.

Auch beim Zersetzen des Piperylenchlorstickstoffs durch anhaltendes Kochen mit Wasser erhält man viel Piperidin gebildet; die weiteren Producte wurden noch nicht untersucht.

Das Bestreben des Piperylenchlorstickstoffs, durch Wasserstoffaufnahme in salzsaures Piperidin überzugehen, ist so intensiv, dass derselbe concentrirte Salzsäure in der Wärme unter Entwicklung von reichlichen Mengen Chlor zerlegt; aber schon beim Aufbewahren des Chlorderivates für sich scheidet es allmählich salzsaures Piperidin in feinen weissen Nadeln ab. Letzteres wurde durch eine Chlorbestimmung sowie durch seinen Schmelzpunkt 241° als solches erkannt.

Der Uebergang von Piperylenchlorstickstoff in salzsaures Piperidin ist nur denkbar unter der Annahme, dass gleichzeitig einem anderen Molekül derselben Verbindung Wasserstoff entzogen wird, also möglicherweise:



Welches Schicksal etwa die vorläufig rein hypothetische Verbindung C_5H_8NCl erleiden würde, darüber liessen sich zur Zeit nur

Vermuthungen aufstellen; vielleicht geht dieselbe unter Wasserstoffaufnahme aus dem Piperylenchlorstickstoff in das Salz eines secundären Piperideins $C_5H_8NH.HCl$ über, dessen Auftreten nach den interessanten Untersuchungen Hofmann's ¹⁾ über das Coniin sowie nach den Beobachtungen Ladenburg's ²⁾ zu erwarten stände.

353. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber die Carbon-säuren der Methylindole.

(Eingegangen am 9. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber die in dieser und in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche wurde schon im vergangenen Februar eine kurze Mittheilung der Gesellschaft vorgelegt ³⁾. Dieselben wurden in der Absicht ange-stellt, um die Anwendbarkeit einiger Reactionen des Pyrrols bei den Indolen zu prüfen. Die Uebereinstimmung des Verhaltens des Indols und des Pyrrols ist in den im Nachstehenden beschriebenen Reactionen wahrlich überraschend, und der wesentlichste Unterschied, der sich geltend macht, ist die grössere Beständigkeit der Indolderivate gegen-über den entsprechenden Pyrrolverbindungen.

Es lässt sich bekanntlich unschwer in das Pyrrol und in die *c*-Methylpyrrole die Carboxylgruppe durch Erhitzen der entsprechenden Kaliumverbindungen im Kohlensäurestrome einführen ⁴⁾. Diese Reaction ist auch auf die Indole übertragbar, nur mit dem Unterschiede, dass man nicht nöthig hat, die Metallverbindungen dieser Körper anzuwenden, die übrigens nur schwer gebildet werden, sondern man nur das Gemenge der Indole mit der entsprechenden Menge metallischen Natriums im Kohlensäurestrome zu erhitzen braucht.

Das Indol ist noch immer, leider, ein ziemlich schwer in grösserer Menge zu erhaltender Körper, und wir haben daher vorläufig unsere Versuche auf die beiden leichtzugänglichen Methylindole (Methylketol und Skatol) beschränkt.

Die Reaction erfolgt offenbar in ähnlicher Weise wie bei den Synthesen der Oxynaphtoësäuren aus den Naphtolen (mit Natrium und

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 5, 109.

²⁾ Diese Berichte XX, 1645.

³⁾ Diese Berichte XXI, 671.

⁴⁾ Diese Berichte XVII, 1437; XIV, 1053.