

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's¹⁾ über das Coniin sowie nach den Beobachtungen Ladenburg's²⁾ 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 vorgelegt³⁾. 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 einführen⁴⁾. 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.

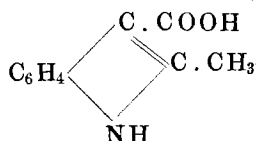
²⁾ Diese Berichte XX, 1645.

³⁾ Diese Berichte XXI, 671.

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

Kohlensäure), die Menge der erhaltenen Carbonsäuren entspricht jedoch nicht der von der Theorie geforderten, da immer ein Theil der Methylindole, neben unverändertem Natrium, zurückbleibt. — Die Umwandlung des Skatols in die entsprechende Carbonsäure geht glücklicherweise etwas besser als jene des Methylketols.

I. α -Methyl- β -Indolcarbonsäure (Methylketolcarbonsäure),



Man erhält die Methylketolcarbonsäure beim Erhitzen eines Gemenges aus 10 g Methylketol und 3.6 g metall. Natrium in einer kleinen, tubulirten, nach aufwärts gestellten Retorte im Metallbade, während durch die geschmolzene Masse ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wird. Die Reaction vollzieht sich beim Erhitzen auf 230—240° während 4—5 Stunden; zum Schlusse wurde die Temperatur bis auf 300° erhöht.

Die erkaltete feste Masse wurde zunächst mit Alkohol behandelt, um das unverändert gebliebene Natrium unschädlich zu machen, sodann in Wasser gelöst und im Dampfstrom destillirt. Die vom Methylketol auf diese Weise befreite alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Die Rohsäure ist stark gefärbt; aus 10 g Methylketol wurden auf diese Art 3 g erhalten.

Die Reinigung der Methylketolcarbonsäure ist eine mühevoll Operation, die viel Material erfordert. Man krystallisirt das Rohproduct zunächst wiederholt aus heissem Aceton, wodurch weisse Täfelchen oder Blättchen erhältlich sind, die jedoch Krystallaceton enthalten, das bei 100° entweicht. Die acetonfreie Säure ist schwach rosenroth gefärbt, sie wird in heissem mit Essigäther versetztem Benzol (in dem letzteren allein ist sie zu wenig löslich) gelöst, die Lösung längere Zeit mit Thierkohle geschüttelt und die entfärbte und zweckentsprechend eingeeengte Lösung mit Petroläther gefällt. Die so erhaltene Säure wird zur Analyse noch einige Male aus wenig siedendem Essigäther umkrystallisirt.

Die Methylketolcarbonsäure stellt ein krystallinisches weisses Pulver dar, welches bei 170—172° in Methylketol und Kohlensäure zerfällt. Die Schmelztemperatur scheint keine constante zu sein und namentlich von der Art des Erhitzens abzuhängen.

Die Analyse lieferte Zahlen, die mit der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9 \cdot \text{NO}_2$ übereinstimmen.

	Gefunden	Berechnet
C	68.70	68.56 pCt.
H	5.33	5.14 »

Die Methylketolcarbonsäure ist sehr wenig löslich in Wasser, wenig in Benzol, leicht in Alkohol, Essigäther und Aceton und ist fast unlöslich in Petroleumäther. — Sie ist wenig beständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zum Theil in Methylketol und Kohlensäure. Die Spaltung erfolgt ungleich rascher beim Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung.

Das Silbersalz, $[C_{10}H_8AgNO_2]$, wird als weisser, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der wässrigen Ammonsalzlösung mit Silbersalpeter gefällt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.96	38.29 pCt.

Die wässrige Lösung der Methylketolcarbonsäure giebt die folgenden Reactionen.

Mit Eisenchlorid: in verdünnter Lösung erst eine braune Färbung, dann ein brauner Niederschlag, in concentrirter Lösung sofort ein brauner Niederschlag.

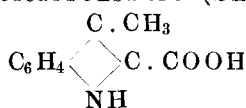
Mit Bleizucker: in concentrirter Lösung eine weisse Fällung.

Die wässrige Ammonsalzlösung giebt:

Mit Kupfervitriol: einen apfelgrünen Niederschlag.

Mit Quecksilberchlorid: eine weisse Fällung.

II. β -Methyl- α -Indolcarbonsäure (Skatolcarbonsäure),



Die Gewinnung der Skatolcarbonsäure aus Skatol geschieht nach derselben Methode wie die Darstellung der Methylketolcarbonsäure. Man wendet zweckmässig in jeder Operation 3 g Skatol und 1 g metallisches Natrium an und erhitzt im Kohlensäurestrom auf die schon angegebene Temperatur. Die vom Skatol befreite, angesäuerte Lösung des Natriumsalzes wird ausgeäthert und die Rohsäure erst aus siedendem verdünntem Weingeist, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Die noch stark gefärbte Säure wiegt aus 12 g Skatol erhalten, 3 g, daneben wurden 7.5 g Skatol zurückgewonnen. Zur weiteren Reinigung wird die Skatolcarbonsäure in heissem Benzol gelöst, die Lösung des Längeren mit Thierkohle geschüttelt und das eingengte entfärbte Filtrat mit Petroläther gefällt. Zur Analyse wurde die Säure noch einige Male aus heissem Benzol und Petrol-

äther umkrystallisirt. Man erhält sie in Form von weissen Nadelchen oder Blättchen, die bei 165—167,⁰ unter Kohlensäureentwicklung schmelzen.

Die Analyse ergab mit der Formel »C₁₀H₉NO₂« übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	68.65	68.56 pCt.
H	5.43	5.14 »

Die Skatolcarbonsäure ist in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol ist sie weniger löslich und in Petroläther fast unlöslich. — Sie ist beständiger als die Methylketolcarbonsäure, so dass ihre wässrig-ammoniakalische Lösung beim Kochen nicht so leicht freies Skatol ausscheidet. — Die Skatolcarbonsäure giebt beim Erwärmen mit Schwefelsäure eine prachtvolle, purpurrothe Lösung, eine Reaction, die nur einigen Skatolderivaten eigen zu sein scheint. So giebt die gleiche Färbung das Skatol selbst und das Acetylketol (siehe die folgende Mittheilung), während das Methylketol (das nur eine schwach rosa-rothe Lösung giebt), das Acetylmethylketol, die Methylketolcarbonsäure und die aus Methylketol und Skatol erhaltenen Indolcarbonsäuren (siehe die nächste Mittheilung) diese Reaction nicht geben. — Die Skatolcarbonsäure scheint beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid ein Iminanhydrid zu geben, das dem Imidanhydrid der α -Indolcarbonsäure (siehe die nächste Mittheilung) entsprechen würde.

Die Skatolcarbonsäure, die unlängst von W. Wislicenus und Ed. Arnold ¹⁾ aus dem Hydrazon der Propionylameisensäure erhalten wurde, ist sicher mit der unsrigen identisch, trotz des kleinen Unterschiedes im Schmelzpunkt, den wir etwas höher gefunden haben. Dagegen zeigt unsere Säure ebenso wenig, wie die von Wislicenus und Arnold dargestellte, die von E. Salkowski ²⁾ an seiner aus dem Darminhalt gewonnenen Verbindung beobachteten Reactionen. Wir konnten nicht die Färbungen mit Salpetrigsäure und mit Chlorkalk an unserer Säure erhalten und die Reaction mit Eisenchlorid und Salzsäure trat viel schwieriger auf, als E. Salkowski für seine Säure angiebt. Ob diese Unterschiede durch eine Verschiedenheit der synthetischen Skatolcarbonsäure von der natürlichen bedingt sind, oder ob sie durch geringe Beimengungen fremder Stoffe, die der Salkowskischen Säure anhafteten, hervorgerufen werden, lassen wir dahingestellt.

Zum Schlusse seien noch die unterschiedlichen Eigenschaften der beiden Methylindolcarbonsäuren in der nachfolgenden Tabelle kurz zusammengestellt:

¹⁾ Diese Berichte XX, 3396.

²⁾ Diese Berichte XIII, 189 und 2217; XVIII, Ref. 410 und 411.

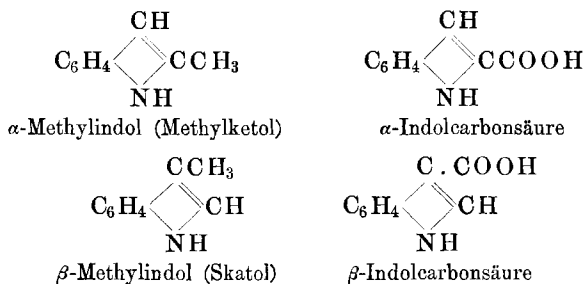
	Methylketolcarbonsäure	Skatolcarbonsäure
Schmelzpunkt	Zersetzt sich gegen 170 bis 172° in Methylketol und Kohlensäure.	Schmilzt unter Zersetzung bei 165 bis 167°.
Mit Schwefelsäure . .	Giebt keine Färbung. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Kochen freies Methylketol.	Giebt eine intensive purpurrothe Lösung. Die ammoniakalische Lösung zerfällt nicht beim Kochen.

Padua, Chemisches Institut der Universität.

354. G. Ciamician und C. Zatti: Ueber Indolcarbonsäuren.

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

Die Homologen des Pyrrols lassen sich bekanntlich nicht in die entsprechenden Carbonsäuren durch Oxydation mit den gewöhnlichen Oxydationsmitteln überführen, ein Verhalten, das sie mit den höheren Phenolen theilen. Denselben Schwierigkeiten begegnet man auch bei den Homologen des Indols, da es längst bekannt ist, dass sich z. B. das Methylketol bei Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht in die entsprechende Indolcarbonsäure, sondern in Acetyl-*o*-amidobenzoëssäure¹⁾ verwandelt. Es schien uns daher von Wichtigkeit, die Oxydation mit schmelzendem Kali zu versuchen, da diese Reaction in der Pyrrolreihe zu dem gewünschten Resultate führt. In der That erhält man auf diese Art aus dem Methylketol und dem Skatol die entsprechende α - und β -Indolcarbonsäure:



¹⁾ Jackson, diese Berichte XIV, 885.