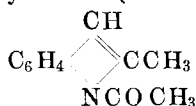


355. Gaetano Magnanini: Ueber die Acetylverbindungen des Methylketols und des Skatols.

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

Die Acetylderivate der Indole sind wenig untersucht. Die Acetylindole von Baeyer's sind nicht in ihrer näheren Zusammensetzung bekannt und die einzige hierher gehörige Verbindung, welche in ihrer Constitution vollkommen aufgeklärt ist, ist das von Jackson¹⁾ entdeckte und von E. Fischer²⁾ als wirkliches Keton erkannte Acetylmethylketol, welches in ähnlicher Weise wie das α -Acetylpyrrol und das α -Acetyl- α -methylpyrrol durch Kochen des Methylketols mit Essigsäureanhydrid entsteht. Die wahren Acetylderivate der Indole, dass heisst jene, in welchen der Iminwasserstoff durch die Acetylgruppe ersetzt ist, sind indessen bisher nicht beschrieben worden, und ich habe daher zunächst mein Augenmerk darauf gerichtet, nachzusehen, ob solche Körper thatsächlich erhältlich wären.

Das *n*-Acetylmethylketol (*n*-Acetyl- α -methylindol)



lässt sich wirklich erhalten und bildet sich, allerdings nur in geringer Menge, neben dem β -Acetyl- α -methylindol beim Kochen des Methylketols mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat. Wenn man nach der Vorschrift E. Fischer's zur Reinigung der entstandenen Ketonverbindung die Reaktionsmasse mit Chloroform auszieht, so bleibt das Acetylmethylketol von Jackson zurück und aus der harzigen schwarzen Masse, welche in Lösung geht, lässt sich die isomere Acetylverbindung erhalten. Zu diesem Zwecke wird das Chloroform verjagt und der schwarze Rückstand im luftverdünnten Raume destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile sind roth gefärbt und flüssig, die höhersiedenden erstarren alsbald in der Vorlage und bestehen zum grössten Theile aus dem gewöhnlichen Acetylmethylketol. Die erste Fraction siedet nach wiederholter Fractionirung zwischen 200 (und 210° bei ca. 40 mm Druck und stellt dann eine schwach gelblich gefärbte, ölige Flüssigkeit dar, welche selbst in der Kältemischung, bei -15°, nicht zum Erstarren gebracht werden kann.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten, die zwar nicht genau mit den von der Theorie geforderten übereinstimmen,

¹⁾ Diese Berichte XIV, 880.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2988.

aber jedenfalls die Zusammensetzung der von mir erhaltenen Verbindung zweifellos erkennen lassen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{11}NO$
C	76.77	76.30 pCt.
H	6.90	6.36 »

Bedenkt man, dass das Methylketol in dieser Reaction zum allergrössten Theile in die Ketonverbindung verwandelt wird (80 procentige Ausbeute), so ist es leicht begreiflich, dass selbst bei Anwendung von verhältnissmässig viel Methylketol die neue Acetylverbindung nur in sehr geringer Menge erhalten wird. Dieselbe wurde trotzdem sicher als am Iminwasserstoff substituirtes Methylketol durch ihr Verhalten gegen siedende Kalilauge erkannt. Beim Kochen derselben mit concentrirter Kalilösung ($d = 1.27$) durch 20 Minuten am Rückflusskühler wird sie vollständig in Methylketol und Essigsäure gespalten. Ersteres wurde mit Wasserdämpfen aus der alkalischen Flüssigkeit erhalten und durch die Pikrinsäureverbindung leicht als solches erkannt, die Essigsäure konnte in der rückständigen Lauge in bekannter Weise sicher nachgewiesen werden. Das *n*-Acetylmethylketol zerfällt somit, wie das *n*-Acetylpyrrol, durch Einwirkung starker Basen leicht in die Componenten, während das β -Acetylmethylketol bei gleicher Behandlung unangegriffen bleibt.

Das β -Acetylmethylketol entsteht auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf das Methylketol; bei dieser Gelegenheit will ich hervorheben, dass sich dabei, namentlich in Gegenwart von Zinkchlorid, ein unbeständiger fuchsinähnlicher Farbstoff bildet, welcher mit den unlängst von E. Fischer und Ph. Wagner entdeckten Rosindolen¹⁾ verwandt sein könnte.

Ueber das Verhalten des β -Acetylmethylketol gegen Oxydationsmittel

wurde schon bei einer früheren Gelegenheit²⁾ eine kurze Mittheilung gemacht. Die Versuche wurden in der Absicht angestellt, eine der Pyrrylglyoxylsäure entsprechende Ketonensäure zu erhalten. Die Oxydation des Acetylmethylketols mit Kaliumpermanganat verläuft indessen nicht in diesem Sinne, es wird dabei, wie bei dem entsprechenden Versuch³⁾ mit dem Methylketol, der Indolring geöffnet und es entsteht neben Essigsäure die schon von Jackson erhaltene Acetyl-*o*-amidobenzoësäure. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Methylketol in 500 ccm Wasser vertheilt und bei Siedehitze eine

¹⁾ Diese Berichte XX, 815.

²⁾ Ciamician und Magnanini. Diese Berichte XXI, 673.

³⁾ Diese Berichte XIV, 885.

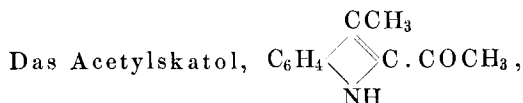
heisse Lösung von 9 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser nach und nach eingetragen.

Nach erfolgter Entfärbung der Chamäleonlösung filtrirt man die alkalische Flüssigkeit vom Manganniederschlag und dem unverändert gebliebenen Acetylmethylketol ab und schüttelt die angesäuerte Lösung mit Aether aus. Der Aetherrückstand durch Lösen in Soda, Ausäthern der abfiltrirten angesäuerten Lösung und Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigt, lieferte farblose Blättchen, die bei 183—184° schmolzen und in das Silbersalz verwandelt wurden. Die Analyse lieferte Zahlen, die mit den vom acetyl-*o*-amidobenzoësauren Silber geforderten übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ O ₃ Ag
Ag	37.74	37.76 pCt.

In gleichem Sinne verläuft insofern auch die Oxydation des Acetylmethylketols mit schmelzendem Kali, als dabei ebenfalls die Acetylgruppe abgespalten wird und das Keton dasselbe Oxydationsproduct liefert wie das Methylketol selbst. Man erhält dabei in ähnlicher Weise wie aus dem Methylketol¹⁾ die α -Indolcarbonsäure, welche durch die Analyse des Silbersalzes als solche nachgewiesen werden konnte.

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₆ AgNO ₂
Ag	40.40	40.29 pCt.



war bis jetzt nicht dargestellt worden; es entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen des Skatols mit Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohr auf 200°. Es bildet sich jedoch viel leichter, wenn man Skatol mit Acetylchlorid und Chlorzink zusammenbringt. Die Gegenwart von etwas Feuchtigkeit ist der Reaction nicht hinderlich, sondern leitet dieselbe ein und begünstigt ihren Verlauf. Man bringt zur Darstellung des Acetylskatols eine Mischung von je 1 g Skatol und 0.5 g gekörntem Chlorzink in eine Reihe von Kölbchen und fügt zu jedem 10 g Acetylchlorid hinzu. Die Reaction beginnt alsbald von selbst unter Entwicklung von Chlorwasserstoff und man erhält eine violett gefärbte Lösung, welche direct in Wasser gegossen wird. Dabei verschwindet die violette Färbung und es entsteht eine flockige, weisse oder rothe Ausscheidung, die abfiltrirt, in Alkohol gelöst und wieder mit Wasser gefällt wird. Das so erhaltene Acetylskatol wird zum Schlusse einige Male aus siedendem, sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt. Man

¹⁾ Siehe die vorausgehende Abhandlung.

erhält so lange, weisse, haarfeine Nadeln, die bei 147—148⁰ schmelzen und bei der Analyse die folgenden Zahlen lieferten:

	Gefunden		Ber. für C ₁₁ H ₁₁ NO
C	76.71	76.19	76.30 pCt.
H	6.56	6.53	6.36 »

Das Acetylskatol ist fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heissem, leicht löslich in Alkohol und Aceton, weniger in Aether. Es ist ziemlich flüchtig mit Wasserdämpfen, sein Dampf hat einen an α -Acetylpyrrol erinnernden Geruch. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure giebt es eine intensive purpurrothe Lösung¹⁾. Mit Pikrinsäure vereinigt sich das Skatol in Benzollösung zu einer bei 156—157⁰ schmelzenden, in feinen, langen, orange gelben Nadeln krystallisirenden Doppelverbindung.

Das Acetylskatol wird von einer siedenden Kalilösung nicht angegriffen, kochende Salzsäure zerlegt es indessen ebenso wie das β -Acetylmethylketol unter Verharzung und Bildung von freiem Skatol. Dieses Verhalten zeigen übrigens auch die c -Acetylderivate der Pyrrole. Das Acetylskatol bekundet sich als ketonartige Verbindung durch die Bildung des Acetylskatoxims, [C₉H₈.C(NO \cdot).CH₃]. Man erhält diese Verbindung durch Kochen einer Lösung von 3 g Acetylskatol, 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 6 g kohlen-saurem Natrium in 70 ccm Alkohol am Rückflusskühler durch 5—6 Stunden. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen erfolgt die Umwandlung in unvollständiger Weise, ebenso wenn man in saurer Lösung arbeitet. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Theil abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt. Man erhält eine ölige Ausscheidung, die indessen alsbald erstarrt und aus sehr verdünntem Weingeist umkrystallisirt wird. Das Oxim bildet kleine Nadelchen, die bei 119⁰ schmelzen und beim Kochen mit Salzsäure das Acetylskatol zurückbilden.

Die Analyse ergab den theoretisch geforderten Stickstoffgehalt:

	Gefunden	Ber. für C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O
N	15.12	14.89 pCt.

Das Oxim des Acetylskatols giebt nicht die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure.

Kocht man längere Zeit das Skatol mit Acetylchlorid, so erhält man in sehr geringer Menge das eben beschriebene Acetyl-derivat, es bleibt viel unverändertes Skatol zurück, daneben aber konnte ich die Bildung geringer Mengen eines mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oeles beobachten, von einem an das n -Acetylpyrrol erinnernden Geruch, welches möglicherweise das n -Acetylskatol enthalten könnte.

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

¹⁾ Siehe die vorstehende Mittheilung.