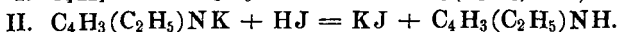
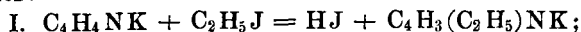


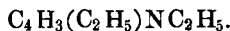
Die Synthese eines *c*-Aethylpyrrols aus Pyrrolkalium und Jodäthyl kann vielleicht durch die folgenden Gleichungen ausgedrückt werden:



Das oben erwähnte Oel, welches von Kali bei der Siedehitze nicht angegriffen wird, destillirt innerhalb fast desselben Temperaturunterschieds wie die oben besprochene Fraction. Wir haben den bei 165—175° siedenden Antheil analysirt und dabei Zahlen erhalten, welche auf die Formel eines Diäthylpyrrols ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$) hinweisen.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}$
C	77.76	78.05 pCt.
H	10.84	10.59 »

Diese Fraction enthält somit sicher ein diäthylirtes, tertiäres Pyrrol von der Formel:



Die Pyrrole dieser Zusammensetzung haben ungefähr denselben Siedepunkt wie die entsprechenden *c*-Aethylpyrrole, da auch das *n*-Aethylpyrrol fast bei derselben Temperatur wie das Pyrrol siedet.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie die eben beschriebenen führt, wie es scheint, auch die Untersuchung der Producte der Einwirkung des Propyljodids auf das Pyrrolkalium. Nach dem Gesagten ist das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den Jodalkylen dem Verhalten desselben zu den Chloriden organischer Säuren vergleichbar. — Die Untersuchung wird von dem Einen von uns fortgesetzt werden.

Padua, im Februar 1889. Chemisches Institut der Universität.

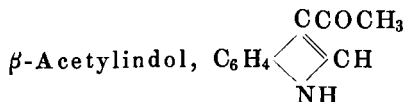
140. Carlo Zatti: Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf die α -Indolcarbonsäure.

(Eingegangen am 13. März.)

Zweck der im Nachstehenden beschriebenen Versuche war nachzusehen, ob man durch Erhitzen der α -Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid auf hohe Temperatur, unter Kohlensäureabspaltung, zu einem Acetylindol gelangen könnte. Bekanntlich hat vor geraumer Zeit v. Baeyer ¹⁾, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Indol, eine bei 182—183° schmelzende Acetylverbindung dieses Körpers

¹⁾ Diese Berichte XII, 1314.

erhalten, daneben aber auch die Bildung eines anderen, in Benzol löslicheren, bei 146° schmelzenden Körpers beobachtet, über dessen Zusammensetzung jedoch nichts bekannt ist. Die von mir aus der α -Indolcarbonsäure erhaltenen Acetylindole gleichen sehr den von v. Baeyer erhaltenen Verbindungen, haben jedoch einen etwas höheren Schmelzpunkt und scheinen deshalb damit nicht identisch zu sein.



Die zu diesen Versuchen angewendete α -Indolcarbonsäure wurde aus dem Methyketol nach der von Ciamician und mir ¹⁾ vor kurzem beschriebenen Methode dargestellt. Das Verhalten der α -Indolcarbonsäure gegen Essigsäureanhydrid ist je nach der Temperatur verschieden, beim einfachen Kochen mit diesem Reagens erhält man eine Substanz, aus welcher das Iminanhydrid der α -Indolcarbonsäure dargestellt wurde ²⁾, beim Erhitzen auf 220° wird dagegen zum Theil Kohlensäure abgespalten und es entstehen, allerdings nur in geringer Menge, die hier zu beschreibenden Acetylindole. Die Hauptmenge der angewendeten α -Indolcarbonsäure wird jedoch auch in diesem Falle in eine amorphe Masse verwandelt, aus welcher sich durch Sublimation beträchtliche Mengen des erwähnten pyrocollähnlichen Iminanhydrids gewinnen lassen.

Die α -Indolcarbonsäure wurde mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren während ca. 7 Stunden auf 220° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entweicht Kohlensäure, und die darin enthaltene, dunkel gefärbte Flüssigkeit wird behufs Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbad destillirt. Der Rückstand wird mit viel siedendem Wasser wiederholt ausgelaugt und die erhaltene, stark nach Indol riechende Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt. Beim Abkühlen scheidet sich eine von amorpher Materie durchsetzte, kristallinische Substanz ab, von der später die Rede sein wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, wodurch eine andere Substanz erhalten wird, die sich durch Umkristallisiren aus siedendem Wasser und Benzol, mit Zuhülfenahme von Thierkohle, leicht reinigen lässt. Man erhält so kleine weisse Nadelchen, die bei 188—190° (corr.) schmelzen und die zur Analyse einmal zwischen Uhrgläsern sublimirt wurden.

Die dabei erhaltenen Zahlen führen zu der Formel eines Acetylindols: $C_8H_7N \cdot COCH_3$.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1930.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1931.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_9NO$
C	75.77	75.61	75.47 pCt.
H	6.10	5.82	5.66 »

Die so erhaltene Verbindung ist in kaltem Wasser und Benzol wenig, in der Wärme jedoch leicht löslich; sie sublimirt in farblosen Blättchen und unterscheidet sich, ausser durch ihren etwas höheren Schmelzpunkt, wie es scheint auch durch die Krystallform von dem gleich zusammengesetzten Baeyer'schen Acetylintol, weil dieses in abgestumpften Pyramiden sublimirt ¹⁾. Obwohl sich die Verschiedenheit der beiden Verbindungen vor der Hand nicht mit vollständiger Sicherheit nachweisen lässt, halte ich ihre Identität für ziemlich unwahrscheinlich.

Das von mir erhaltene Acetylintol wird von siedender concentrirter Kalilösung nicht angegriffen, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird hingegen Indol in Freiheit gesetzt. — Es giebt eine Pikrinsäureverbindung, welche durch Vermischen der Benzollösungen der beiden Körper als orangefelbe Fällung erhalten wird, die sich aus kochendem Benzol umkrystallisiren lässt. Die in kaltem Benzol wenig lösliche Pikrinsäureverbindung sintert bei 163° und schmilzt bei 183° ; sie wird von Ammoniak schon in der Kälte zerlegt.

Das eben beschriebene, aus der α -Indolcarbonsäure erhaltene Acetylintol ist eine echte Ketonverbindung, da es mit Leichtigkeit in das entsprechende Oxim verwandelt werden kann.

Das β -Indolacetoxim [$C_8H_6N \cdot C(NO H) \cdot CH_3$] wird erhalten durch Kochen des Acetylintols mit der nöthigen Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlen-saurem Natron in alkoholischer Lösung. Die durch Destillation des Alkohols concentrirte Lösung trübt sich auf Zusatz von Wasser und scheidet eine weisse krystallinische Substanz ab, die durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser in Form von weissen Nadelchen, welche bei 144 — 147° schmelzen, erhalten wird.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{10}N_2O$
N	16.28	16.09 pCt.

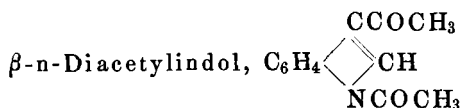
Das Acetylintol giebt auch eine Hydrazinverbindung, die sich als gelbe harzige Masse beim Erwärmen des Acetylintols mit einer verdünnten essigsäuren Phenylhydrazinlösung ausscheidet.

Zur Bestimmung der Stellung der Acetylgruppe in dem neuen Acetylintol habe ich dasselbe mit schmelzendem Kali im bedeckten Silbertiegel oxydirt. — Aus der in verdünnter Schwefelsäure gelösten Schmelze erhält man durch Ausäthern eine in Benzol schwerlösliche Säure, welche durch Lösen in Essigester, Entfärben mit Thierkohle und Ausfällen der fast farblosen Lösung mit Petroläther gereinigt

¹⁾ Loc. cit.

wurde. Die so erhaltene Säure schmilzt unter Gasentwicklung bei 214° und ist mit der von Ciamician und mir ¹⁾ im vergangenen Jahre durch Oxydation des Skatols erhaltenen β -Indolcarbonsäure identisch. Die Identität wurde durch den directen Vergleich mit einer Probe der aus dem Skatol gewonnenen Säure ausser Zweifel gestellt.

Durch diesen Versuch ist somit ausserordentlich wahrscheinlich gemacht, dass das bei 188 — 190° schmelzende Acetylundol die Acetylgruppe in der β -Stellung in dem Pyrrolring des Indols enthält. Da nun das v. Baeyer'sche Acetylundol bei 182 — 183° schmilzt und somit sehr wahrscheinlich von dem von mir erhaltenen verschieden ist, wird es bei der grossen Aehnlichkeit der beiden Verbindungen wohl anzunehmen sein, dass in der bei 182 — 183° schmelzenden Acetylverbindung das α -Acetylundol vorliege.



Die oben erwähnte, in Wasser schwerlösliche Substanz, welche beim Auslaugen des rohen Reactionsproducts aus der heissen wässrigen Lösung beim Abkühlen sich ausscheidet, wurde zunächst durch Krystallisiren aus siedendem Benzol gereinigt. Beim Abkühlen der Benzollösung scheiden sich, wenn dieselbe nicht zu concentrirt ist, in geringer Menge die kleinen farblosen Nadeln des schon beschriebenen bei 188 — 190° schmelzenden Acetylundols ab und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine neue in Benzol löslichere Verbindung, die durch Fällen mit Petroläther aus der concentrirten Benzollösung gewonnen wird. Wiederholt man einige Male diese Operation, so gelingt es, den neuen Körper von dem Acetylundol gänzlich zu befreien und man erhält ihn in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches schliesslich zwischen Uhrgläsern sublimirt, bei 147 — 150° schmilzt.

Die neue Verbindung hat die Zusammensetzung eines Diacetylundols, wie dies aus den folgenden Analysen hervorgeht.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$
C	71.86	71.69	71.64 pCt.
H	5.83	5.81	5.47 »

Sie ist in Wasser auch bei Siedehitze nur wenig, in siedendem Benzol leicht löslich und scheidet sich aus beiden Lösungsmitteln beim Abkühlen in Blättchen ab. Sie ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in Nadelchen. Die Constitution des so erhaltenen Acetylundols lässt sich leicht durch sein Verhalten gegen die ätzenden und kohlen-sauren Alkalien feststellen. Durch Kochen mit einer Lösung von Aetzkali

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1933.

oder auch von kohlensaurem Natron erhält man daraus das schon beschriebene β -Acetylundol, welches am Schmelzpunkt und durch die folgende Stickstoffbestimmung als solches leicht erkannt wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO$
N	9.07	8.80 pCt.

Es ist daher wohl ausserordentlich wahrscheinlich, dass die abgespaltene Acetylgruppe nicht an Kohlenstoff gebunden war, sondern den Iminwasserstoff des β -Acetylundols ersetzte.

Aus der vorliegenden Untersuchung geht somit hervor, dass die α -Indolcarbonsäure durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid bei 220° kleine Mengen des β -Acetylundols und des β -n-Diacetylundols liefert. Diese Verbindungen werden wahrscheinlich aus den zunächst sich bildenden entsprechenden Carbonsäuren durch Kohlensäureabspaltung hervorgehen.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass die bei 146° schmelzende Verbindung, die v. Baeyer bei der Acetylierung des Indols erhalten hat, möglicherweise das α -n-Diacetylundol sein könnte.

Padua, den 3. Februar 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

141. O. Hesse: Zur Kenntniss der Cocabasen.

(Eingegangen am 19. Februar.)

Der Umstand, dass vor zwei Jahren in der pharmaceutischen Literatur eine ziemlich unklare Discussion über amorphes Cocaïn entstand, bewog mich damals, meine Beobachtungen über diesen Gegenstand in der Pharmaceutischen Zeitung, 1887, S. 407 u. 668 mitzutheilen, jedoch mit dem ausdrücklichen Vorbehalt meiner weiteren Untersuchung der nur sehr kurz beschriebenen Basen Cocamin und Hygrin.

Ohne das Endresultat dieser Untersuchung abzuwarten, hat jedoch Liebermann¹⁾ inzwischen eine solche über Isatropylcocaïn bekannt gegeben, das in der Hauptsache eben nichts anderes ist, als das 1886 von mir entdeckte Cocamin; aber ich habe geglaubt, meine Untersuchung, die bezüglich des Cocamins beim Erscheinen jener Publication bis auf Unwesentliches schon ausgeführt vorlag, fortzusetzen,

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2342.