

Chloranil (nach der Greiff'schen Reaktion) entsteht, ist wohl zweifellos identisch mit der Leukobase des Methylvioletts, da dasselbe sowohl identische Eigenschaften, wie denselben Schmelzpunkt besitzt. Wichelhaus hat für seinen Körper die Formel  $C_{16}H_{20}N_2$  angenommen, wonach die Substanz gar kein Triphenylmethanderivat wäre.

Der Eine von uns (F.) hat schon vor mehreren Jahren die Beobachtung gemacht, dass das Violett nach Greiff mit Chlormethyl in Methylgrün übergeht. Ebenso existirt in den färbenden Eigenschaften des Chloranilvioletts nur insofern ein Unterschied vom Pariser Methylviolett, als letzteres meistens viel unreiner ist.

Die Analysen von Wichelhaus stimmen aber zur Triphenylmethanformel ebensogut, wie zu seiner oben angenommenen Formel  $C_{16}H_{20}N_2$ .

#### 143. Otto Fischer und L. German: Neue Bildungsweise des Skatols.

[Mittheil. aus dem chem. Institut der Akademie der Wissensch. zu München.]

Mitgetheilt von O. Fischer.

(Eingegangen am 23. März.)

Als ich vor einiger Zeit eine Probe von Chlorzinkanilin in einem Reagensglase mit Glycerin erhitzte, bemerkte ich einen intensiven Indolgeruch.

Bei einem Versuche im grösseren Maassstabe ergab sich eine stark nach Indol riechende, einen Fichtenspahn carmoisinrothfärbende flüssige Masse, die beim Kochen mit concentrirter Salzsäure intensiv violett gefärbt wurde, ein rothes Pikrat erzeugte und mit salpetriger Säure zuerst eine gelbe Lösung, später einen pulverigen Niederschlag abschied, — alles Reaktionen, welche auf das Methylketol von Baeyer und Jackson hinzudeuten schienen.

Ich habe dann mit Hrn. Dr. L. German die angedeutete Reaktion etwas genauer untersucht und wurde dabei constatirt, dass sich hierbei mit Leichtigkeit auch Skatol im reinen Zustande gewinnen lässt.

100 g Anilin wurden sorgfältig mit etwa 70—80 g Chlorzink gemischt, bis sich die Doppelverbindung von Chlorzinkanilin gebildet hat, und nun mit 100 g Glycerin in einem Oelbade zunächst auf  $160-170^{\circ}$ , später auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Mit den Wasserdämpfen entweicht ziemlich viel Anilin und etwas Skatol.

Nachdem man etwa 2 Stunden auf  $240^{\circ}$  erhitzt hat, wird die Masse mit sehr verdünnter Schwefelsäure angesäuert, mit dem bei der Reaktion übergegangenem Destillat vereinigt und nun durch die saure

Lösung ein kräftiger Dampfstrom durchgetrieben. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich ein Oel, welches die Flüssigkeit trübt und zweifellos ein Gemenge verschiedener Substanzen bildet, woraus wir bisher nur Skatol mit Sicherheit isolirt haben.

Zur Reindarstellung der letzteren Verbindung verfahren wir in folgender Weise:

Das mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzte Destillat wurde mit einer concentrirten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt, der ausfallende rothgefärbte Niederschlag getrocknet und nun zweimal aus Benzol umkrystallisirt, wobei schöne rothe Nadelchen des Pikrats erhalten wurden. Als nun diese Pikrinsäureverbindung mit etwas Ammoniak in einem Kölbchen mit Wasserdampf destillirt wurde, gingen dicke farblose Oeltropfen über, welche alsbald im Kühlrohr erstarrten, nach dem Abpressen zwischen Fließpapier bei 80° schmolzen und die Reaktionen des Skatols zeigten.

Das hierbei erhaltene Skatol ist jedoch noch nicht ganz rein, dasselbe riecht noch nach Indol, resp. Methylketol und wurde nun zunächst zweimal aus Wasser, später aus Ligroin umkrystallisirt.

Wir erhielten in dieser Weise prächtige Blättchen, die constant bei 93° schmolzen und alle von Brieger, Nencky und Baeyer über Skatol angegebenen Eigenschaften besass.

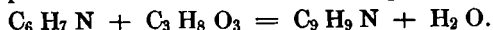
Die Substanz gab mit salpetriger Säure eine weissliche Trübung, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure eine schwach violette Färbung, ist in Wasser schwer löslich, besitzt beim Kochen mit Wasser einen stechenden, in der Nase Kitzeln erzeugenden Geruch und wird mit stärkeren Säuren in Condensationsprodukte übergeführt. Unser Skatol war jedoch nicht in der Kälte geruchlos, wie das von Baeyer aus Indigo erhaltene, sondern besass namentlich in feiner Vertheilung an den Händen oder in den Kleidern einen höchst unangenehmen, anhaftenden Geruch. Es wäre möglich, dass dieser nicht zu entfernende Geruch trotz aller Reinigung des Körpers von einer Beimengung an Methylketol oder einer ähnlichen Substanz herrührt.

Zur Analyse wurde der Körper im Vacuum getrocknet:

0.170 g ergaben 0.5122 g CO<sub>2</sub> und 0.114 g H<sub>2</sub>O.

	Gefunden	Ber. für C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N
C	82.17	82.44 pCt.
H	7.4	6.9 »

Der Körper bildet sich nach der Gleichung



Die Ausbeute ergab aus 100 g Anilin etwa 6 g des gereinigten Pikrates; die Ausbeute dürfte sich jedoch bei etwas abgeändertem Verfahren sicherlich verbessern lassen, zumal wir, als die Reaktionsmasse (nach Abtreibung des Skatols) mit Natronlauge versetzt und mit Wasser-

dampf destillirt wurde, aus 100 g angewandten Anilins mehr als 70 g unverändert wiedergewannen; ausserdem war in sehr geringer Menge ein nach Chinolin riechender Körper gebildet, vielleicht das mit Skatol isomere Dihydrochinolin.

Die angedeutete Reaktion zwischen Anilin und Glycerin dürfte wohl sich verallgemeinern lassen, namentlich wäre es wohl von Interesse, ob man aus Chlorzinkanilin und Glycol zu einer guten Synthese des Indols gelangen kann.

Wir gedenken diese und ähnliche Versuche im nächsten Semester anzustellen.

#### 144. Otto Fischer: Ueber Oxychinolinderivate.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. März.)

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen über die aus den Chinolinsulfosäuren entstehenden Oxykörper hat zu einer Reihe von Derivaten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxychinolins geführt, die wegen ihrer Einwirkungen auf den Organismus ein hervorragendes Interesse beanspruchen.

Es sind dies Abkömmlinge der Oxyhydrochinoline, von denen in dieser Abhandlung diejenigen des  $\alpha$ -Oxyhydrochinolins, in der folgenden von Hrn. C. Riemerschmied die des  $\beta$ -Derivates beschrieben sind.

Ich hatte anfangs die Absicht, die Arbeiten über die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chinolinsulfosäuren, bei deren Ausführung ich mich der eifrigsten Unterstützung zweier jüngeren Fachgenossen, der HHrn. Dr. C. Bedall und C. Riemerschmied, zu erfreuen hatte, im Zusammenhang an anderer Stelle mitzutheilen.

Nachdem nun aber von Hrn. Skraup (*Wiener Monatshefte* 1882) eine ausführliche Beschreibung der nach seiner Methode entstehenden Oxychinoline, von denen das Ortho- und Metaderivat mit den beiden von mir untersuchten Körpern identisch sind, erschienen ist, kann ich mich darauf beschränken, die bisher noch nicht beschriebenen Abkömmlinge der Oxychinoline der Gesellschaft mitzutheilen.

Ich möchte jedoch zuvor noch einige im allgemeinen sehr geringfügige Abweichungen in den Resultaten von Skraup und mir einer kurzen Discussion unterziehen.

Zunächst findet Skraup den Schmelzpunkt des  $\alpha$ -Oxychinolins um 2 Grade niedriger als Bedall und ich. Skraup findet 73—74°, während wir 75—76° angegeben haben. Obschon diese Differenz sehr gering ist, knüpft Hr. Skraup daran eine Bemerkung, als ob unser