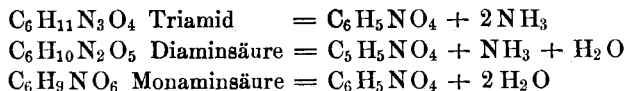
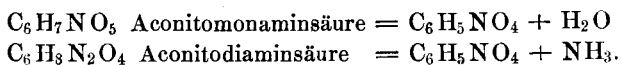


Nun wird die Bildung der Citrazinsäure aus den Citronensäureamiden durch folgende Gleichungen veranschaulicht:



Von den 3 Amiden der Aconitsäure, welche 1 Molekül Wasser weniger als Citronensäure enthält, können demnach nur die Diaminsäure und Monaminsäure bei der Bildung der Citrazinsäure betheiligt gewesen sein, da eine Entstehung derselben aus dem Aconitsäuretriamid durch eine Gleichung nicht zu erklären ist.



Es gelang nicht, ein Zwischenproduct bei dieser Reaction zu fassen, da selbst nach kurzer Berührung des Aethers mit dem Ammoniak der in Lösung gegangene Theil völlig in Citrazinsäure umgewandelt war.

Verdünntes wässriges Ammoniak wie auch alkoholisches ergaben immer dieselben Resultate. Beim Einleiten trockenen Ammoniaks in den Aether wurde selbst bei längerer Einwirkung keine bemerkenswerthe Veränderung des Aethers beobachtet.

Durch Erhitzen des Ammoniaksalzes der Aconitsäure, welches durch Einleiten von Ammoniakgas in trockene Säure entsteht und eine äusserst hygroskopische Materie darstellt, lässt sich ein Amid nicht gewinnen.

115. G. Ciamician und G. Magnanini: Ueber Indolcarbonsäuren.

[Eingegangen am 27. Februar; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Die Verwandtschaft, welche zwischen Pyrrol und Indol besteht, ist in der letzten Zeit wiederholt experimentell bestätigt worden ¹⁾, und es lässt sich leicht voraussehen, dass das weitere Studium des Verhaltens der Indole in dieser Hinsicht noch manche interessante Thatsache zu Tage fördern wird. Die Aufgabe, die von dem Einen von uns für das Pyrrol entdeckten Reactionen auf die Indole zu übertragen

¹⁾ E. Fischer, diese Berichte XIX, 2988; G. Ciamician, ebendasselbst XIX, 3028; E. Fischer und P. Wagner, ebendasselbst XX, 815; E. Fischer und A. Steche, ebendasselbst XX, 821 und 2199; G. Magnanini, ebendasselbst XX, 2608; E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 242, 348, 372 und 383.

und die bei der Untersuchung der Pyrrolderivate gesammelten Erfahrungen bei den Indolen zu verwerthen, ist uns daher als eine sehr verlockende erschienen. Hr. Prof. Emil Fischer, welcher das gleiche Feld bearbeitet, hat sich mit grösster Liebenswürdigkeit bereit erklärt, auf eine von uns vorgeschlagene Theilung des Arbeitsgebietes einzugehen, und es ist uns eine angenehme Pflicht, ihm an dieser Stelle für seine Zuvorkommenheit unseren Dank auszudrücken.

In der vorliegenden Mittheilung möchten wir der Gesellschaft über einige der von uns bis jetzt gefundenen Reactionen kurz berichten und behalten uns vor, in einer späteren Abhandlung das Ganze im Zusammenhang ausführlicher zu beschreiben.

Es ist bekannt, dass sich die Carboxylgruppe in mannichfacher Weise, ziemlich leicht, in den Pyrrolkern einführen lässt, so ist es z. B. die Verwandlung des Pyrrols in die Schwanert'sche Carbopyrrolsäure mittelst kohlenurem Ammon und durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Kaliumverbindung des Pyrrols, eine für die phenolartige Natur dieses Körpers bemerkenswerthe Reaction. — Wir haben daher versucht, diese Reactionen auf das Methylketol und auf das Skatol zu übertragen, konnten jedoch mit kohlenurem Ammon das Ziel bis jetzt nicht erreichen, wenigstens tritt, beim Einhalten der beim Pyrrol für das Gelingen der Reaction vortheilhaften Bedingungen, bei den erwähnten Indolen die Bildung der Carbonsäuren nicht ein. — Ziemlich leicht gelingt es hingegen die erwarteten Säuren zu erhalten, wenn man Methylketol und Skatol mit gleichen Molekeln metall. Natrium im Kohlensäurestrom auf 230—250° erhitzt. Die Methylketolcarbonsäure krystallisirt aus verdünntem Weingeist in Nadelchen, die sich gegen 183° in Kohlensäure und Methylketol spalten und dieselbe Zersetzung beim Erhitzen ihrer ammoniakalischen Lösung erleiden. Etwas beständiger ist die Skatolcarbonsäure, die aus siedendem Wasser in langen feinen Nadeln krystallisirt und aus Benzol in kleinen seidenglänzenden Blättchen erhalten wird, die bei 165—167° schmelzen und dabei in Kohlensäure und Skatol zerfallen. Die synthetisch erhaltene Skatolcarbonsäure ist mit der von H. und E. Salzkowsky¹⁾ unter den Fäulnisproducten des Fleisches und des Serumalbumins entdeckten Verbindung identisch. Mit dem Studium der Einwirkung des Chlorkohlenoxydes, des Chlorkohlensäureesters und des Harnstoffchlorides auf Methylketol und Skatol sind wir eben beschäftigt.

Im Zusammenhang mit den eben angedeuteten Versuchen haben wir auch die Oxydation des Acetylmethylketols ausgeführt. Es ist dies bekanntlich, nach der Untersuchung E. Fischer's²⁾, ein Keton

¹⁾ Diese Berichte XIII, 189, 2217; ebendasselbst XVIII, Ref. 410 und 411.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 380.

wie das Pseudoacetylpyrrol (α -Acetylpyrrol), und es war interessant nachzusehen, ob die Ketone der Indolreihe bei der Oxydation die entsprechenden Glyoxylsäuren liefern würden. Dieses ist jedoch beim Acetylmethylketol nicht der Fall. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielten wir, beim Einhalten der beim α -Acetylpyrrol befolgten Bedingungen, nur die Acetyl-*o*-amidobenzoësäure, die Jackson auch aus dem Methylketol erhalten hat¹⁾. Die Acetylgruppe wird somit abgespalten. Etwas günstiger verläuft hingegen die Oxydation mit schmelzendem Kali, da hierbei zwar auch die Acetylgruppe abgespalten wird, der Indolring jedoch erhalten bleibt. Man erhält nämlich die α -Indolcarbonsäure, die E. Fischer aus der Phenylhydrazinbrenztraubensäure²⁾ synthetisch dargestellt hat. Dieses bemerkenswerthe Verhalten des Acetylmethylketols hat uns auf den Gedanken gebracht, die Oxydation mit schmelzendem Kali beim Methylketol selbst und beim Skatol zu versuchen, da bekanntlich die beiden *c*-Methylpyrrole bei der Oxydation ihrer Kaliumverbindungen mit schmelzendem Kali ebenfalls die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren liefern. In der That verläuft auf diesem Wege die Oxydation des Methylketols in sehr befriedigender Weise und die dabei erhaltene Säure ist die α -Indolcarbonsäure, die aus Benzol in kleinen, bei 200—202° unter vorherigem Erweichen schmelzenden Blättchen krystallisirt. Das Skatol giebt in ähnlicher Weise beim Schmelzen mit Kali eine Säure, welche die β -Indolcarbonsäure sein könnte.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir auch das Acetylskatol dargestellt haben. Dieser prächtige, aus siedendem Wasser in langen, feinen, bei 147—148° schmelzenden Nadeln krystallisirende Körper entsteht zwar beim Kochen von Skatol mit Essigsäureanhydrid und essigsauerm Natrium in nur unbedeutender Menge, kann jedoch aus Skatol, Acetylchlorid und etwas Chlorzink schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht erhalten werden. Ueber die Eigenschaften und das Verhalten dieses dem α -Acetylpyrrol in manchem Punkte gleichenden Körpers wird der eine von uns alsbald ausführlicher berichten.

Padua, den 22. Februar 1888.

Chemisches Institut der Universität.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 885.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 141.