

Ausser dem eben erwähnten Monokaliumsalz, das sich in Aceton mit tiefrother Farbe löst, wurde noch ein mit blauer Farbe lösliches Dikaliumsalz dargestellt.

#### Hexanitro-azobenzol.

Behandelt man Hexanitrohydrazobenzol oder dessen Kalium-Salze auf dem Wasserbade mit Salpetersäure ( $d = 1.3$ ), so schlägt die Farbe in orange um. Man verdünnt mit Wasser, filtrirt und krystallisirt aus Eisessig mit einigen Tropfen Salpetersäure.

Man erhält so prachtvolle, glänzende, rothe Prismen vom Schmp.  $215^{\circ}$ .

0.1007 g Subst.: 22.9 ccm N ( $18^{\circ}$ , 727 mm).

$C_{12}H_4N_8O_{12}$ . Ber. N 24.78. Gef. N 25.03.

Ausserdem wurden, wie bereits erwähnt, auch die Pentanitro-derivate dargestellt.

Durch Einwirkung von Aminen (Anilin z. B.) auf die Nitroazobenzole erhält man gut krystallisirte Producte, mit deren Studium wir eben beschäftigt sind.

Wir gedenken, darüber später ausführlicher zu berichten.

Zürich, Chem.-techn. Laboratorium des Polytechnicums.

#### 698. Adolf Kraemer:

Oxaminessigsäure<sup>1)</sup> als Oxydationsproduct des Glycylglycins.

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

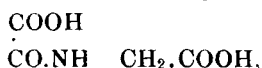
(Eingegangen am 11. December 1906.)

Bei der Oxydation des Glycylglycins mit Calciumpermanganat in kalter, wässriger Lösung erhielt L. Pollak<sup>2)</sup> neben Kohlensäure und anderen, nicht näher untersuchten Producten das Calciumsalz einer Säure, die er als »Oxalylaminoessigsäure,  $COOH.CO.NH.CH_2.COOH$ «, ansprach. Denn sie gab bei der Hydrolyse mit kochender Salzsäure fast die theoretisch mögliche Menge Oxalsäure; dagegen gelang es ihm nicht, aus den Spaltungsproducten Glykocoll zu isoliren. Da er statt dessen

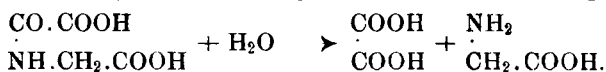
<sup>1)</sup> Der von Kerp und Unger gewählte Name »Oxaminessigsäure« (diese Berichte 30, 579 [1897]), welcher an die Oxaminsäure erinnert, hat nicht allein das Vorrecht der Priorität, sondern scheint mir auch besser zu sein, als die von Pollak vorgeschlagene Bezeichnung »Oxalylaminoessigsäure«.

<sup>2)</sup> Beiträge zur chem. Physiol. u. Pathol. 7, 16.

Essigsäure gefunden zu haben glaubte, nahm er an, dass die Verbindung zunächst in Oxaminsäure und Essigsäure zerfalle:

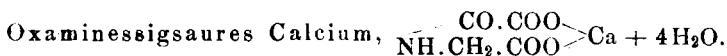


ohne zu berücksichtigen, dass diese Spaltung keine einfache Hydrolyse, sondern eine Reduction sein würde. Wären diese letzten Beobachtungen von Pollak richtig, so müsste man für seine Säure eine andere Zusammensetzung und Structur annehmen. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Emil Fischer einerseits die Versuche des Hrn. Pollak wiederholt und andererseits das Calciumsalz der Oxaminessigsäure, von der Kerp und Unger<sup>1)</sup> sowohl den Ester wie ein Silbersalz beschrieben haben, dargestellt. Dieses synthetische Product zeigt nun genau dieselben Eigenschaften wie das Salz aus Glycylglycin. Wenn somit die Ansicht von Pollak über die Structur der von ihm erhaltenen Säure richtig ist, so kann ich andererseits seine Angaben über die Hydrolyse nur theilweise bestätigen. Denn es bildet sich beim Kochen des Calciumsalzes mit Mineralsäuren oder auch mit Kalkmilch neben Oxalsäure in reichlicher Menge Glykocoll, sodass also die Spaltung nach folgendem Schema vor sich geht:



Essigsäure konnte ich nicht finden, vielleicht ist die von Pollak beobachtete flüchtige Säure Ameisensäure gewesen.

Als Nebenproduct der Oxydation des Glycylglycins will Pollak eine saure Substanz erhalten haben, welche die Biuretreaction gab. Demgegenüber verdient betont zu werden, dass das Glycylglycin selbst sehr häufig durch eine Substanz verunreinigt ist, welche Biuretfärbung giebt. Dies rührt her von dem Glycinanhydrid, das nur durch häufiges Umkrystallisiren ganz »abiuret« erhalten wird.



10 g Oxaminessigsäureester, nach den Angaben von Kerp und Unger dargestellt, wurden bei Zimmertemperatur zu einer Lösung von 4.1 g (1½ Mol.) reinem Calciumoxyd in 4 L Wasser gegeben. Sie lösten sich darin, und nach kurzer Zeit trat eine Ausscheidung von Calciumcarbonat ein. Nach 16-stündigem Stehen wurde überschüssige Kohlensäure eingeleitet, dann filtrirt und das Filtrat im Vacuum bei 45° eingedampft. Es krystallisirten weisse, rhombische Tafeln aus, die in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und aus der filtrirten Lö-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 539 [1897].

sung durch Einleiten von Ammoniak wieder gefällt wurden. Ausbeute 9 g.

Das Salz war auch in heissem Wasser ziemlich schwer löslich; durch kurzes Kochen mit starker Salzsäure wurde Oxalsäure abgespalten, wie sich beim Uebersättigen mit Ammoniak zeigte. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gab das Salz folgende Zahlen:

0.1988 g Sbst.: 0.0434 g CaO. — 0.1814 g Sbst.: 0.1247 g CO<sub>2</sub>, 0.0755 g H<sub>2</sub>O. — 0.2270 g Sbst.: 10.6 ccm N (21.5°, 758 mm). — 0.2929 g Sbst. verloren bei längerem Erhitzen im Vacuum auf 130° 0.0829 g.

C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>5</sub>Ca + 4H<sub>2</sub>O. Ber. Ca 15.56, C 18.67, H 4.28, N 5.44, H<sub>2</sub>O 28.01.  
Gef. » 15.61, » 18.75, » 4.66, » 5.30, » 27.73.

Das Salz hat also dieselben Eigenschaften, wie sie Pollak für das Product aus Glycylglycin angiebt. Nichtsdestoweniger habe ich mir zum directen Vergleich das Salz aus Glycylglycin bereitet und bin dabei genau den Angaben Pollak's gefolgt. Die Ausbeute schwankte etwas nach den Versuchsbedingungen. Sie betrug im besten Falle 18 pCt. des angewandten Glycylglycins, während Pollak 10 pCt. angiebt. Das Salz zeigte sowohl im äusseren Habitus der Krystalle, wie in der annähernd ermittelten Löslichkeit keinen Unterschied vom synthetischen Product. Dasselbe gilt von der Hydrolyse.

#### Hydrolyse der Oxaminessigsäure.

4 g des synthetischen Calciumsalzes wurden mit 40 ccm starker Salzsäure im geschlossenen Rohr 24 Stunden auf 100° erhitzt; dann wurde im Vacuum eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Oxalsäure 5 Mal mit warmem Aether ausgezogen, darauf mit 20 ccm Alkohol durch Einleiten von Salzsäure verestert. Beim Eindampfen im Vacuum hinterblieb eine Krystallmasse, die aus 5 ccm heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltenen seidenartigen Krystalle zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt des Glykocoll ester-Chlorhydrats (144°). Ausbeute 0.75 g.

Wegen der unbequemen Gegenwart des Chlorcalciums, dessen Entfernung die Ausbeute beeinträchtigt, wurde der Versuch noch einmal mit Kalkmilch statt mit Salzsäure vorgenommen.

5 g des synthetischen Calciumsalzes wurden 7 Stunden mit Kalkmilch gekocht; dann wurde vom Kalkschlamm abgenutscht, dieser noch einmal mit Wasser ausgekocht, die Filtrate durch Fällen mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak vom Calcium befreit und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm Alkohol durch Einleiten von Salzsäure verestert. Beim Eindampfen im Vacuum schied sich reichlich Glykocoll ester-Chlorhydrat ab; es wurde aus 10 ccm heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigte nach dem Trocknen

den richtigen Schmelzpunkt 144°. Ausbeute 2.1 g (78 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Gef. Cl 25.11. Ber. Cl 25.18).

Derselbe Versuch, ausgeführt mit dem Calciumsalze aus Glycylglycin, gab genau dieselben Resultate.

Um die Angabe von Pollak über die Bildung von Essigsäure zu prüfen, habe ich noch 1 g synthetisches Calciumsalz mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Rohr 15 Stunden auf 100° erhitzt, von der Reactionsflüssigkeit dann 2 ccm in eine eisgekühlte Vorlage abdestillirt unter Vermeidung jeglichen Ueberspritzens. Das Destillat reagirte sauer; es wurde mit Silberoxyd heiss geschüttelt, die schwarze Masse heiss filtrirt; das Filtrat schied auch bei weiterem Einengen nicht die charakteristischen Krystalle des Silberacetats ab.

**699. Alexander Ellinger und Claude Flamand:**  
**Ueber die Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Skatol.**

[Aus dem Universitäts-Laboratorium  
für medicinische Chemie und experim. Pharmakologie zu Königsberg i/Pr.]  
(Eingegangen am 13. December 1906.)

Für die Kenntniss des biochemisch wichtigen<sup>1)</sup> Ueberganges von Indolderivaten in Abkömmlinge des Chinolins war es von Interesse, festzustellen, wie diese Ringerweiterung vor sich ginge, wenn in der  $\beta$ -Stellung des Pyrrolringes — und nur in dieser — der Wasserstoff ersetzt war. Wir unterzogen deshalb das Verhalten des Skatols bei der Tiemann-Reimer'schen Reaction einer erneuten Prüfung.

Magnanini<sup>2)</sup> hat bereits im Jahre 1884 durch Erhitzen von Skatol mit Chloroform und Natriumäthylat ein Chlormethylchiaolin erhalten und die Verbindung als  $\beta$ -Chlorlepidin angesprochen. Seine Annahme stützt sich aber nur auf einen Analogieschluss aus dem Verhalten des  $\alpha$ -Methylindols, welches bei der gleichen Reaction  $\beta$ -Chlorchinaldin liefert.

Wir überzeugten uns zunächst, dass die Magnanini'sche Base auch entsteht, wenn man statt des Natriumäthylats alkoholische Kalilauge verwendet. Lässt man unter denselben Bedingungen, wie sie der Eine von uns<sup>3)</sup> jüngst für das Indol angegeben hat, Chloroform und Kalilauge auf Skatol einwirken, so erhält man in wesentlich

<sup>1)</sup> Vergl. Ellinger, diese Berichte 37, 1802 [1904] und 39, 2517 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 246 [1884] und 20, 2608 [1887].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 2520 [1906].