

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 wichtigen¹⁾ Ueberganges von Indolderivaten in Abkömmlinge des Chinolins war es von Interesse, festzustellen, wie diese Ringerweiterung vor sich ginge, wenn in der β -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.

Magnanini²⁾ hat bereits im Jahre 1884 durch Erhitzen von Skatol mit Chloroform und Natriumäthylat ein Chlormethylchiaolin erhalten und die Verbindung als β -Chlorlepidin angesprochen. Seine Annahme stützt sich aber nur auf einen Analogieschluss aus dem Verhalten des α -Methylindols, welches bei der gleichen Reaction β -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 uns³⁾ jüngst für das Indol angegeben hat, Chloroform und Kalilauge auf Skatol einwirken, so erhält man in wesentlich

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

²⁾ Diese Berichte 17, 246 [1884] und 20, 2608 [1887].

³⁾ Diese Berichte 39, 2520 [1906].

besserer Ausbeute als nach dem älteren Verfahren das beschriebene Chlormethylchinolin. 5 g Skatol liefern etwa 2 g Base, 40–50 pCt. Skatol werden zurückgewonnen. — Der Constitutionsnachweis für die Base wurde in der folgenden Weise erbracht: Das Chlormethylchinolin wurde zur Chlorchinolincarbonsäure oxydirt. Dabei leistete das elegante, von Koenigs¹⁾ für das Chinaldin angewandte Verfahren, zunächst die Methylolverbindungen herzustellen und diese mit Salpetersäure zu Chinaldinsäure zu oxydiren, vortreffliche Dienste. Wir folgten im wesentlichen den Angaben von Besthorn und Ibele²⁾. Das Chlormethylchinolin wurde mit einem Ueberschuss von 40-proc. Formaldehydlösung 48 Stunden in einer geschlossenen Röhre auf 100° erhitzt. Die unveränderte Base wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Die zurückbleibenden Methylolverbindungen wurden nicht isolirt, sondern sofort mit reiner Salpetersäure (spec. Gewicht 1.4) oxydirt. Nach Verdampfen der Salpetersäure auf dem Wasserbade blieb die Chlor-chinolin-carbonsäure in gelb gefärbten Krystallen zurück. Sie liess sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie ziemlich schwer löslich ist, leicht analysenrein gewinnen. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 262–263°. Die Analyse gab folgende Werthe:

0.1410 g Sbst.: 0.2985 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1513 g Sbst.: 0.1010 g AgCl nach Carius.

C₁₀H₆O₂NCl. Ber. C 57.81, H 2.91, Cl 17.08.
Gef. » 57.73, » 2.58, » 16.57.

Die Ausbeute an der Säure nach diesem Verfahren ist eine sehr befriedigende. Wir haben auf demselben Wege auch die Cinchoninsäure aus Lepidin in vortrefflicher Ausbeute erhalten.

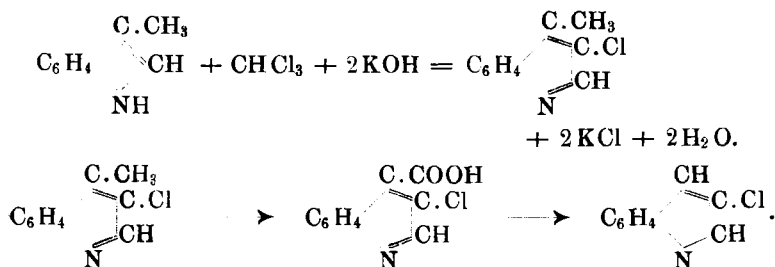
Erhitzt man die Chlorchinolincarbonsäure im Schwefelsäurebade in einem kleinen Kölbchen etwa 2–5° über ihren Zersetzungspunkt, so destilliren nach Chlor-chinolin riechende Dämpfe aus der stark aufschäumenden, dunkel gefärbten Schmelze, welche sich an den Wänden des Kölbchens condensiren. Der Kolbeninhalt wurde mit mässig warmer, verdünnter Schwefelsäure herausgelöst und von schwarzen, unlöslichen Producten getrennt, die Lösung mit fester Soda alkalisch gemacht und im Dampfstrom destillirt. Die übergehende Base erstarrte zum Theil im Kühler zu schneeweissen Krystallen, die schon beim Versuche, sie in ein Capillarröhrchen zu bringen, schmolzen. Durch Ueberführung in das Goldsalz vom Schmp. 183°³⁾ und in das charakteristische Jodmethylat konnte die Base leicht als β -Chlor-

¹⁾ Diese Berichte 32, 229 [1899]. ²⁾ Diese Berichte 39, 2329 [1906].

³⁾ Durch ein Versehen ist in der Arbeit von Ellinger, diese Berichte 39, 2522 [1906], der Schmelzpunkt des Goldsalzes zu 173° angegeben.

chinolin identificirt werden. Diese Verbindung war zwar bisher sowohl von Edinger und Lubberger¹⁾, die sie aus Chinolin durch Einwirkung von Schwefeldichlorid erhielten, als von dem Einen von uns aus Indol nur als Oel gewonnen worden. Auf beide Arten dargestellt, kann sie aber schon bei geringer Abkühlung in Krystallen erhalten werden.

Damit erscheint uns der Beweis erbracht, dass auch bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Skatol die Ringerweiterung in der Weise vor sich geht, dass das β -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes die γ -Stellung des Pyridinrings einnimmt und das aus dem Chloroform stammende Kohlenstoff- und Chlor-Atom in die β -Stellung eintritt. Die beobachteten Reactionen lassen sich also folgendermaassen formuliren:



Die genauere Beschreibung der Versuche wird an anderer Stelle erfolgen.

700. Otto Dimroth und Hans Aickelin: Ueber 5-Oxy-1.2.3-triazole.

[Mittheilg. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. December 1906.)

Die im letzten Heft dieser Berichte erschienene Abhandlung von Curtius und Thompson: »Bildung des 5-Triazolons und von 5-Triazolonderivaten aus Diazofettsäuren« veranlasst uns zur Mittheilung der vorläufigen Ergebnisse einer Arbeit, welche die Darstellung des 5-Triazolons zum Zweck hatte.

Wir gingen dabei aus von dem 1-Phenyl-5-triazolon-4-carbonsäureester und eliminirten daraus die Phenylgruppe, indem wir durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure zwei Nitro-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem., N. F., 54, 340 [1896].