

Ich glaube, dass das vorläufig an den drei genannten Metallen der Platingruppe im Obigen beschriebene Verhalten gegen Leuchtgas resp. Kohlenstoff nicht unwichtige Winke für die Technik des Platins in sich schliesst. Denn es erscheint darnach mehr als wahrscheinlich, dass eine Beimengung von Palladium und Rhodium in Geräthschaften aus Platin diese für die meisten Verwendungen ungeeignet macht; und in der That sind mir in meiner Praxis wiederholt Platintiegel und Schaaln vorgekommen, welche sich nach kurzem Gebrauche im Feuer blasig, rissig oder durchlöchert zeigten und deren Analyse beträchtliche Mengen 3—6 pCt. der übrigen metallischen Begleiter aufwiesen. — Geräthschaften aber, namentlich Tiegel aus reinem, von mir selbst geschiedenen Platin hielten und halten sich noch selbst beim häufigsten Gebrauch ausgezeichnet gut, ein Resultat, welches mit den oben mitgetheilten Beobachtungen übereinstimmt.

Genaueres über das Verhalten der genannten Platinmetalle, sowie ferner des Iridiums gegen Leuchtgas und Kohlenstoff überhaupt behalte ich einer späteren Mittheilung vor.

St. Petersburg, im März 1881.

165. O. R. Jackson: Ueber das Methylketol.

[Mittheilung aus dem Laboratorium d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Baeyer habe ich die Untersuchung des Methylketols, dessen Synthese wir gemeinschaftlich veröffentlicht haben¹⁾, weiter fortgesetzt. Es hat sich dabei als wesentliches Resultat herausgestellt, dass das Methylketol eine secundäre Base und aller Wahrscheinlichkeit nach ein Homologes des Indols ist.

Methylketol.

Das Methylketol wurde im Wesentlichen nach der früher angegebenen Vorschrift dargestellt. Das Benzylmethylketon wird in die vierfache Menge mit Eis abgekühlter sehr stark rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen eingetragen, so dass keine Spur rother Dämpfe zu bemerken ist. Die Flüssigkeit wird darauf in Eiswasser gegossen, mit krystallisirter Soda neutralisirt, und das Oel mit Aether aufgenommen. Das nach dem Entfernen des Aethers gewonnene Gemisch von Nitroprodukten wird dann direkt mit Ammoniak und Zinkstaub behandelt. Hierbei tritt eine lebhafte Wärmeentwicklung ein, so dass man ohne äusseres Erwärmen vorsichtig umschütteln

¹⁾ Diese Berichte XIII, 187.

muss; schliesslich erhitzt man eine halbe Stunde am Rückflusskühler, um das Ammoniak möglichst wegzutreiben und destillirt das gebildete Methylketol im Dampfstrom über. In dem Rückstand ist eine nicht-flüchtige Substanz enthalten, welche sich durch Aether extrahiren lässt und nach dem Verjagen desselben ein sich an der Luft oxydierendes und mit Säuren verharzendes Oel bildet. Die Ausbeute an Methylketol beträgt 15 pCt. von dem angewendeten Keton.

Das Methylketol ist, wie früher angegeben, in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten grösstentheils in Nadeln aus.

In Aether und Alkohol ist es sehr leicht löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in Blättchen. Schmelzpunkt 59° . Es färbt einen mit Salzsäure angefeuchteten Fichtenholzspan roth und riecht ähnlich wie Indol, aber nicht so intensiv. Es giebt ferner ebenso wie Indol eine Pikrinsäureverbindung, die schon früher beschrieben worden ist, und wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Rothfärbung theilweise zersetzt. Dagegen unterscheidet es sich vom Indol wesentlich durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, indem die Lösung desselben sich gelb färbt und nach einiger Zeit einen amorphen, gelben, pulverigen Bodensatz absetzt.

Gegen Platinchlorid ist es aber viel beständiger, und es gelingt leicht ein Doppelsalz zu erhalten.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu einer Lösung der Base in concentrirter Salzsäure scheiden sich gelbe Nadeln des Doppelsalzes aus. Zur Analyse wurden die Krystalle mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für		Gefunden	
$(C_9H_9N \cdot HCl)_2 PtCl_4 \cdot 3H_2O$		I	II
Pt	27.06	27.00	27.30

Das Doppelsalz wird schon durch kaltes Wasser in die Bestandtheile zerlegt. Beim Kochen damit färbt sich die Lösung tief roth unter Verbreitung eines stechenden Geruches.

Die Dampfdichte des Methylketols, im Diphenylamindampf genommen, — worin es lebhaft siedet — stimmt nach einer Bestimmung, welche ich der Güte des Herrn Prof. V. Meyer verdanke, mit der einfachen Formel C_9H_9N überein.

Acetylmethylketol.

Methylketol wird von Essigsäureanhydrid nur schwierig angegriffen und färbt sich beim Kochen damit roth. Letzterer Uebelstand tritt bei der Anwendung von essigsaurem Natron in geringerem Masse auf, und es wurde daher zur Darstellung der Acetylverbindung das Methylketol mit einem grossen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid und etwas essigsaurem Natron sechs Stunden lang gekocht. Nach

Zusatz von Alkohol und Verjagen des Essigsäureanhydrids scheidet sich auf Zusatz von Wasser eine amorphe, braune Masse ab, aus der eine geringe Menge Alkohol eine dunkelgefärbte, leichter lösliche Substanz aufnimmt unter Hinterlassung der Acetylverbindung in beinahe reinem Zustande. Zu weiterer Reinigung wird dieselbe aus heissem Benzol umkrystallisirt, worin sie leicht löslich ist und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen, farblosen, bei 195° bis 196° schmelzenden Nadeln ab. Die Ausbeute an nicht umkrystallisirter Substanz betrug etwas mehr als die Hälfte des Methylketols.

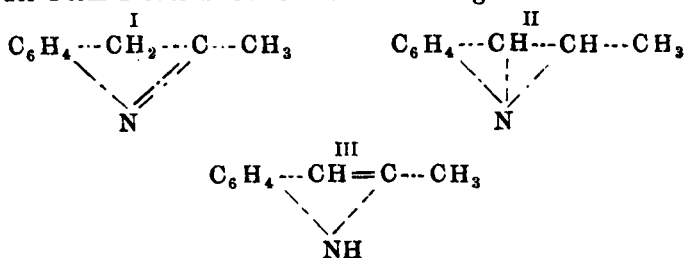
Die Analyse gab:

Berechnet für $C_9H_9N \cdot C_2H_3O$		Gefunden
C	76.30	76.69 pCt.
H	6.36	6.74 -

Die in Alkohol leichter lösliche Substanz wurde als eine halbfeste, röthliche Masse erhalten, konnte aber der geringen Menge wegen nicht untersucht werden.

Das Acetylmethylketol ist in Wasser nur wenig, in Alkohol leicht löslich. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, indem es sich in concentrirter Salzsäure zwar löst, aber durch Wasser wieder abgeschieden wird. Platinchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein Doppelsalz, welches ebenfalls von Wasser zerlegt wird.

Die Schwierigkeit, mit welcher das Methylketol sich acetyliren lässt, erscheint bei der wenn auch nur schwachen Basicität desselben auffallend, und man könnte auf den Gedanken kommen, dass die Substanz den Stickstoff tertiär gebunden enthält und nur durch eine Umlagerung die Bildung einer Acetylverbindung gestattet. Es müsste dann bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids das Methylketol aus der Form I oder II in die Form III übergehen.

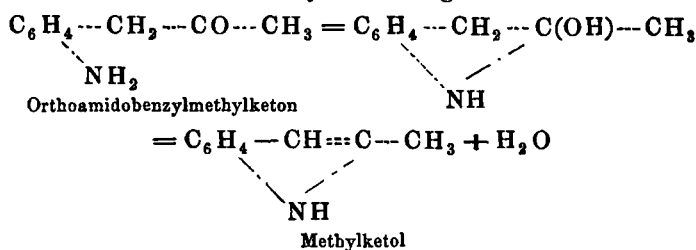


Durch kochende Natronlauge wird das Acetylmethylketol nicht verändert, kocht man es dagegen mit concentrirter Salzsäure einige Minuten, so zeigt sich nach dem Neutralisiren die Gegenwart von regenerirtem Methylketol durch den Geruch und die Fichtenholzreaktion. Da das Acetylmethylketol unter diesen Umständen wieder Methylketol bildet, so müsste bei der Zerlegung desselben die oben erwähnte Umlagerung im umgekehrten Sinne stattfinden, eine An-

nahme, die vorläufig etwas Gezwungenes hat und es rathsam erscheinen lässt, bis auf Weiteres das Methylketol als Imidosubstanz zu betrachten, dessen schwierige Acetylierung von der eigenthümlichen Natur des Ringes abhängt. Das Verhalten des Methylketols stimmt in dieser Beziehung übrigens vollständig mit den Beobachtungen überein, welche Baeyer bei der Acetylierung des Indols¹⁾ gemacht hat.

Auch das Indol acetylirt sich äusserst schwierig und liefert dabei zwei verschiedene Substanzen, ein Verhalten, durch welches Baeyer zu ähnlichen Zweifeln über die Constitution des Indols angeregt worden ist, wie die hier ausgesprochenen.

Betrachtet man nun das Methylketol, gestützt auf die obige Auseinandersetzung, als eine Imidosubstanz, so ist die Bildung desselben aus dem Orthonitrobenzylmethylketon folgendermassen zu erklären. Die aus der Nitrogruppe entstehende Amidogruppe greift nur mit einer Affinität in die Karboxylgruppe ein, und erzeugt so eine Hydroxylverbindung, welche unbeständiger Natur ist und von selbst unter Wasserabspaltung zwischen den beiden benachbarten Kohlenstoffatomen in das Methylketol übergeht.



Diese Formel des Methylketols, welche die Existenz eines doppelt-gebundenen Kohlenstoffpaars erfordert, lässt die Möglichkeit einer Addition von Brom oder Wasserstoff voraussehen. In der That nimmt auch eine Lösung des Methylketols in Chloroform Brom unter Entfärbung auf, die Lösung bleibt aber nur einen Augenblick klar und wird in Kurzem unter Bromwasserstoffentwicklung fuchsinroth. Glatter verhält sich, wie voraus zu sehen war, die Acetylverbindung. Brom giebt mit einer ätherischen Lösung derselben einen ziegelrothen Niederschlag, welcher unbeständig ist und, gleich abfiltrirt und kurze Zeit in Vacuum getrocknet, bei der Analyse einen Bromgehalt zeigte, der um etwa 8 pCt. zu niedrig für den eines Dibromids war. Reduktionsmittel verändern die Acetylverbindung nicht, während das Methylketol leicht in eine um zwei Wasserstoffatome reichere Basis übergeht.

¹⁾ Diese Berichte XII, 1314.

Hydromethylketol.

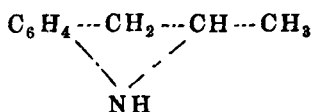
Durch Natriumamalgam wird das Methylketol nicht verändert, in saurer Lösung dagegen, am leichtesten mit Zinn und Salzsäure, wird es leicht reducirt. Zu diesem Zwecke erwärmt man das Methylketol in concentrirter salzsaurer Lösung mit überschüssigem Zinn auf dem Wasserbad kurze Zeit, bis eine Probe, mit Natronlauge übersättigt, nicht mehr die Fichtenholzreaktion zeigt, übersättigt dann mit Natronlauge, und destillirt mit Dampf, womit die neue Base äusserst leicht übergeht. Zur Analyse wurde das Oel mit Aether aufgenommen, und der Rückstand nach dem Verdunsten des Aethers in das Platindoppelsalz übergeführt, welches in kleinen, gelben Nadeln ausfällt. Das Rohprodukt war rein — (Pt berechnet 29.06. Gefunden 29.09). Es lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren wegen Zersetzung, wohl aber aus Salzsäure ($\frac{1}{2}$ conc. Säure), woraus es in kompakten, orangefelben Nadeln krystallisirt.

Die Analyse der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

Berechnet für		Gefunden	
$(C_9 H_{11} \cdot N HCl)_2 PtCl_4$		I	II
C	31.86	32.06	32.40 pCt.
H	3.54	3.72	3.66 -
Pt	29.06	28.50	28.74 -

Das Hydromethylketol ist ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, mit stechendem, sehr charakteristischem Geruch, wodurch es an das ähnlich constituirte Piperidin erinnert. Es ist eine starke Basis, löst sich schon in verdünnter Essigsäure, mit Salzsäure giebt es ein krystallinisches Salz, welches man am leichtesten erhält durch Fällen einer ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure, wobei es sich als eine gummiartige, beim Reiben festwerdende Masse ausscheidet.

Durch die unten beschriebenen Acetyl- und Nitroverbindungen ist es als secundäre Basis charakterisirt, und seine Constitution ist daher



Acetylhydromethylketol.

Essigsäureanhydrid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Hydromethylketol ein. Die Reaktion wurde durch kurzes Kochen mit überschüssigem Anhydrid zu Ende geführt, dann die Flüssigkeit in Wasser gegossen, und nach dem Neutralisiren des grössten Theiles der freien Essigsäure mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdampfen der getrockneten ätherischen Lösung blieb ein in einer Kältemischung

leicht und vollständig erstarrender Syrup zurück. Die festgewordene Masse lässt sich aus Ligroin umkrystallisiren, in welcher Weise man nach der Entfernung der zuerst ausgeschiedenen, noch etwas bräunlich gefärbten Antheile, schneeweisse, concentrisch gruppirte Nadeln erhält.

Die Analyse gab:

Berechnet für $C_9H_{10}N \cdot C_2H_3O$		Gefunden
C	75.43	75.41 pCt.
H	7.43	7.68 -

In den meisten Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ist es leicht löslich. In Ligroin ist es nicht sehr leicht löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 55—56°. Es besitzt schwach basische Eigenschaften, löst sich selbst in nicht concentrirter Salzsäure, nicht in verdünnter Essigsäure. Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid ein Doppelsalz.

Nitrosohydromethylketol.

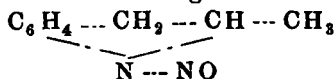
Zu einer salzsauren Lösung der Basis wurde etwas weniger als die berechnete Menge salpetrigsaures Natron zugesetzt, das ausgeschiedene Oel mit Aether abgeschieden, die Lösung mit Calciumchlorid getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb ein beim Abkühlen leicht erstarrender Syrup zurück. Die festgewordene, schon beinahe reine Substanz wurde ein paar Mal aus Ligroin umkrystallisirt, wobei es zweckmässig ist, einen Krystall hinzuzufügen, weil die Substanz sonst grösstentheils als ein allmählig erstarrendes Oel ausfällt.

Die Analyse gab:

Berechnet für $C_9H_{10}N \cdot NO$		Gefunden
N	17.28	17.72.

Die Substanz ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in kochendem Ligroin leicht löslich, beim Erkalten scheidet sie sich fast vollständig in kompakten, gelben Krystallen aus, die bei 54—55° schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe und mit Phenol und Schwefelsäure giebt sie die Liebermann'sche Reaction. In concentrirter Salzsäure löst sie sich mit rother Farbe, bei der Reduction der salzsauren Lösung mit Zinn erhält man das ursprüngliche Hydromethylketol, durch den Geruch erkennbar, und Ammoniak, welches durch die in Oktaedern krystallisirte Platinchloridverbindung nachgewiesen wurde.

Dieses Verhalten charakterisirt das Hydromethylketol als secundäre Basis, wonach der Nitrosoverbindung die Formel



zukommt.

Die auffallende Verschiedenheit, welche das Methylketol diesem Reagens gegenüber zeigt, dürfte wohl, wenn die oben adoptirte Formel des Methylketols richtig ist, der viel stärker ausgesprochenen Basicität des Hydromethylketols zuzuschreiben sein.

Oxydation des Methylketols durch Kaliumpermanganat.

Das Methylketol wird von alkalischer Permanganatlösung sehr leicht oxydirt und dabei in Acetylorthoamidobenzoësäure verwandelt. Zur Darstellung derselben versetzt man eine bei 40° gesättigte, wässrige Lösung der Basis mit etwas Natronlauge und fügt dann eine Permanganatlösung dazu, bis die Flüssigkeit einige Minuten dunkelgrün bleibt. Nach der Zerstörung des Kaliummanganats durch Erwärmen mit etwas Alkohol wird die Lösung filtrirt, genau neutralisirt und durch Eindampfen möglichst concentrirt. Auf Zusatz einer Säure scheidet sich die Acetylorthoamidobenzoësäure als Krystallbrei aus, der zur weiteren Reinigung in Ammoniak gelöst und mit Thierkohle gekocht wird. Auf Zusatz einer Säure fällt die Säure beinahe farblos aus. Die Reaktion ist eine ziemlich glatte, da die erhaltene Säure fast eben so viel an Gewicht beträgt wie das angewendete Methylketol.

Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz gab:

	Berechnet für $C_9H_9NO_3$	Gefunden
C	60.33	59.99
H	5.03	5.38.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

	Berechnet für $C_9H_8NO_3Ag$	Gefunden	
		I	II
Ag	37.76	37.43	37.84.

In heissem Wasser ist die Säure ziemlich leicht, in kaltem Wasser nur wenig löslich. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich. Aus Wasser krystallisirt sie meistens in Blättchen, auch in Nadeln, oft auch in runden Krystallaggregaten. Der Schmelzpunkt liegt bei 179—180°. Sie besitzt nur schwach basische Eigenschaften und giebt mit Platinchlorid kein Doppelsalz. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird sie leicht und glatt in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten. Die Bildung von beiden wurde durch die Analysen der Silbersalze constatirt, die Anthranilsäure auch durch den Schmelzpunkt (143—144°) und durch die Eigenschaften der verschiedenen Metallsalze und des salzsauren Salzes.

Da die oben beschriebenen Eigenschaften der Säure vollständig mit den Beobachtungen übereinstimmen, welche Bedson und King ¹⁾

¹⁾ Journal of Chem. Soc. 1880, 752.

an der durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoëssäure gemacht haben, so stellte ich zum Vergleich diese Säure dar, und zwar der Einfachheit wegen durch Acetylierung der Anthranilsäure.

Gleiche Moleküle Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Die Einwirkung wurde durch etwa einstündiges Erhitzen im Oelbad bei 130° zu Ende geführt, dann, um irgend unveränderte Anthranilsäure zu entfernen, die Masse mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Säure ausgefällt. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser, wobei ein wenig ungelöst blieb, vielleicht die Diacetylverbindung von Bedson und King, war die Säure rein. Sie war in Nadeln krystallisirt, wurde aber auch in Blättchen erhalten und zeigte die Löslichkeit, sowie den Schmelzpunkt der aus Methylketol gewonnenen Säure. Sie gab ferner mit Bromwasser dieselbe gebromte Säure (siehe unten). Eine neutrale ammoniakalische Lösung der nach beiden Methoden gewonnenen Säuren gab mit Metallsalzen dieselben Reaktionen, mit salpetersaurem Silber einen weissen, krystallinischen Niederschlag, aus verdünnten Lösungen zu Rosetten vereinigte Nadeln, mit Chlorbaryum keine Fällung, beim Verdunsten runde Krystallaggregate, mit Bleiacetat einen weissen, in heissem Wasser etwas löslichen Niederschlag, mit Kupferlösung in concentrirter Lösung anfangs einen amorphen, hellgrünen Niederschlag, welcher bald krystallinisch wird, unter dem Mikroskope Nadeln, in verdünnterer Lösung anfangs keine Fällung oder Trübung, beim Reiben einen krystallinischen Niederschlag. Bedson und King geben nur eine Trübung an. Die Lösung der aus Methylketol gewonnenen Säure gab ferner mit Zn-, Cd-, Ferro-, Mn-, Ni-Salzen keine Fällung.

Aus dem Vergleiche der durch Oxydation des Methylketols und durch Acetylierung der Anthranilsäure gewonnenen Säuren geht daher unzweifelhaft hervor, dass dieselben mit der von Bedson und King durch Oxydation des Orthoacettoluids erhaltenen Acetylorthoamidobenzoëssäure identisch sind. Die im Folgenden beschriebenen Versuche mit der aus Methylketol erhaltenen Säure wurden angestellt, ehe die Constitution derselben erkannt wurde; ich führe sie der Vollständigkeit wegen an, beabsichtige aber das Studium der Acetylorthoamidobenzoëssäure nicht weiter fortzusetzen.

Monobromacetylorthoamidobenzoëssäure.

Acetylorthoamidobenzoëssäure, mit Bromwasser kurze Zeit stehen gelassen, oder Bromdämpfen ausgesetzt, giebt glatt ein Monobromsubstitutionsprodukt. Das Rohprodukt ist schwach röthlich gefärbt, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Entfärbung der Lösung mit Thierkohle erhält man es in feinen

weissen Nadeln, die in Wasser schwerer löslich sind als die ursprüngliche Säure. Die Säure schmilzt bei 214° — 215° , wenn man schnell erhitzt, erhitzt man langsam, so wird der Schmelzpunkt wegen partieller Zersetzung niedriger gefunden. Da kein Spaltungsversuch gemacht worden ist, ist die Stellung des Bromatoms nicht anzugeben.

Die Analyse gab:

Berechnet für $C_9H_8BrNO_3$		Gefunden
Br	31.01	30.77

Wie oben angegeben, wurde dieselbe Säure (Schmp. 214° — 215°) aus der synthetischen Acetylamidobenzoësäure erhalten.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetylorthoamidobenzoësäure.

Ein Theil Säure wurde mit dem dreifachen Gewicht (etwa 2 Mol.) Phosphorpentachlorid gut gemischt, etwas Phosphoroxychlorid zugesetzt und mit aufsteigendem Rohr kurze Zeit erhitzt, bis die Masse vollkommen flüssig war. Nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mit Wasser blieb eine braune, feste Substanz zurück, woraus nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser — wobei bedeutender Verlust stattfand, ohne dass aber Salzsäure in Lösung ging — eine Säure in schönen, gelblichen Nadeln erhalten wurde.

Die Analyse gab:

Ber. für $C_9H_7Cl_2NO_3$		Gefunden	
		I	II
C	43.55	43.40	43.50
H	2.82	3.38	3.39
Cl	28.63	28.42	28.71

Die Verbrennungen sind mit demselben Präparat gemacht, die Chlorbestimmungen mit zwei verschiedenen Präparaten.

Die Analyse des Silbersalzes — welches aus einer neutralen ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von salpetersaurem Silber anfangs als käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag ausfällt, gab durch Füllen als Chlorsilber:

Ber für $C_9H_6Cl_2NO_3Ag$		Gefunden
Ag	30.42	29.77

Die Säure ist in Wasser schwerer löslich als die ursprüngliche Säure, schmilzt nicht ganz scharf bei 173° . Sie besitzt keine basischen Eigenschaften, wird durch Salzsäure erst bei 160° mit Leichtigkeit gespalten — und liefert dabei Anthranilsäure, aber keine Essigsäure, wonach man ihr die Formel



Wenn man bei der Darstellung der Substanz nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen mittelst Wasser das Umkrystallisiren aus Wasser vermeidet und die Reinigung durch fraktionirtes Fällen der Chloroformlösung mit Lignoïn vornimmt, so erhält man ein schwach gelbes, in Warzen krystallisirendes Produkt, welches die Zusammensetzung $C_9H_8ClNO_3$ zeigte.

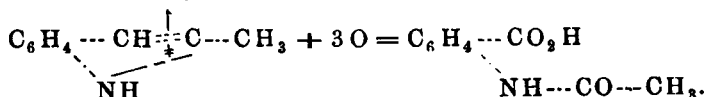
	Ber. für $C_9H_8ClNO_3$	Gefunden
C	50.59	50.97
H	3.75	4.28
Cl	16.63	16.69

Bei der Schmelzpunktbestimmung backt sich die Substanz bei etwa 135° — 140° zusammen — beim weiteren Erhitzen bis 200° zersetzt sich dieselbe theilweise, ohne vollkommen flüssig zu werden.

Da durch Umkrystallisiren derselben aus Wasser die oben beschriebene zweifach gechlorte Säure erhalten wird, während in der Mutterlauge eine chlorfreie Säure mit den Eigenschaften der Acetylorthomidobenzoësäure zurück bleibt, so besteht die Substanz wahrscheinlich aus einem zusammenkrystallisirenden Gemisch der beiden Säuren.

Bemerkenswerth ist die Bildung eines Derivates der Dichloressigsäure durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf eine Acetylverbindung; möglicherweise wird dieselbe dadurch bewirkt, dass das Chlor des Acetylorthoamidobenzoylchlorids auf die Acetylgruppe chlorirend einwirkt, wobei zu untersuchen wäre, ob die Orthostellung von Einfluss ist.

Was endlich die Bildung der Acetylorthoamidobenzoësäure durch Oxydation des Methylketots betrifft, so stellt sich dieselbe einfach bei der oben angenommenen Formel als eine Sprengung des Indolringes an dem doppeltgebundenen Kohlenstoffpaar heraus.



Eigenthümlich ist bei dieser Reaktion, dass nicht nur kein Kohlenstoffatom durch Oxydation abgesprengt wird, sondern auch dass eine Acetylverbindung entsteht, wofür meines Wissens kein Beispiel bekannt ist.