

Während der kurzen Zeit von wenigen Minuten, welche die Platinschale zum Erkalten braucht, findet an ihrer Oberfläche durch Absorption von Sauerstoff und schwefliger Säure die Bildung von Schwefelsäure statt, von deren Gegenwart man sich leicht in der Weise überzeugt, dass man die Platinschale mit einigen Tropfen Wasser ausspült und das Spülwasser nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit einem Tropfen Baryumchloridlösung versetzt, die eine deutliche Trübung bewirkt.

Benutzt man bei dem besprochenen Versuche zum Ausglühen der Platinschale Leuchtgas anstatt einer Weingeistflamme, oder anstatt glühender Holzkohlen, so zeigt das zum Ausspülen der Schale verwendete destillierte Wasser die Reaction auf Schwefelsäure, wenngleich die Schale vorher den Dämpfen der schwefligen Säure nicht ausgesetzt wurde. In diesem Falle ist nämlich die Schwefelsäure-Reaction den im Steinkohlengase enthaltenen Schwefelverbindungen zuzuschreiben. Die in Fehling's Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1, S. 27, 2. Zeile von oben befindliche Angabe, dass andere Gase als Wasserstoff von Platinblech nicht verdichtet werden, scheint demnach auf einem Irrthum zu beruhen.

Bezugnnehmend auf meine im 13. Heft dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung sei schliesslich noch bemerkt, dass auf Seite 2204, Zeile 7, 11 und 15 von oben anstatt »ccm«, »Kubikmeter« zu lesen ist.

Wien, den 8. August 1892.

399. Th. Zincke und O. Fuchs: Ueber die Einwirkung von Chlor auf 1.3.5.-Dioxybenzoësäure und über Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 12. August.)

Die Untersuchung der symmetrischen Dioxybenzoësäure ist in der Erwartung unternommen worden, dass sich aus ihr das noch unbekannte Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen, $\text{CCl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}$, werde erhalten lassen.

$\text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CCl}$

Aus diesem Diketon musste durch Reduction das ebenfalls noch nicht bekannte Tetrachlorresorcin, $\text{C}_6\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, entstehen. Beide Verbindungen verdienen Interesse. Das Diketon füllt eine Lücke

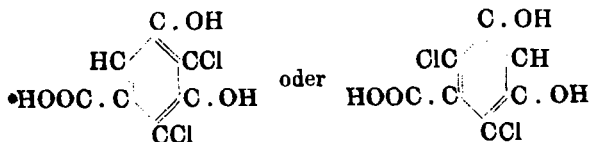
aus, da die beiden bis jetzt dargestellten Hexachlordiketohexene ¹⁾ der Ortho- und Parareihe angehören, aus der Metareihe ist nur das aus Resorcin erhaltene Pentachlorderivat bekannt ²⁾, dessen Verhalten aber durch das noch vorhandene Wasserstoffatom beeinflusst werden kann, so dass es in seinen allgemeinen Beziehungen nicht ohne Weiteres mit den Perchlorderivaten verglichen werden darf.

Das Tetrachlorresorcin hat Bedeutung für die Frage nach der Existenz von Metachinonen der Benzolreihe, sind diese existenzfähig, so musste es sich in ein solches umwandeln lassen, ähnlich wie dem Einen von uns ³⁾ die Ueberführung des Tetrachlorbrenzcatechins in ein Orthochinonderivat gelungen ist. Die negativen Resultate, welche wir bis jetzt mit dem Trichlorresorcin erhalten haben, sind bezüglich der Metachinone nicht beweisend; das noch vorhandene Wasserstoffatom kann die glatte Oxydation verhindert haben.

Unsere Erwartungen sind nun insofern erfüllt worden, als wir das Hexachlor-*m*-diketo-*B*-hexen und das Tetrachlorresorcin leicht erhalten konnten, eine Umwandlung des letzteren in ein Chinonderivat ist aber nicht gelungen, woraus wohl geschlossen werden darf, dass derartige Benzolderivate nicht existenzfähig sind, dass Bindungen, wie sie die folgenden Schemata darstellen, im Benzolring oder richtiger gesagt in dem Ring eines zweifach hydrirten Benzols nicht vorkommen können ⁴⁾.



Bei der Umwandlung der Dioxybenzoësäure in das Hexachlordiketon findet zunächst Substitution statt, isoliren konnten wir ein Dichlor- und ein Trichlorderivat:



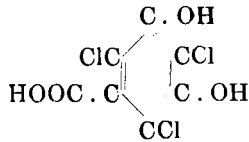
Dichlordioxybenzoësäure.

¹⁾ Zincke und Küster, diese Berichte XXI, 2719; Zincke und Fuchs, Ann. d. Chem. 267, 1.

²⁾ Zincke und Rabinowitsch, diese Berichte XXIII, 3766.

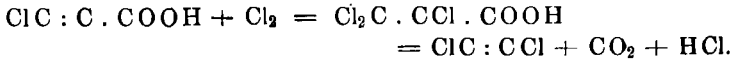
³⁾ Zincke, ebend. XX, 1776.

⁴⁾ Auch mit Trichlor- und Tribromorcin haben wir Versuche angestellt, ebenfalls ohne Erfolg. In ätherischer Lösung werden diese Verbindungen von Salpetersäure in gelbe, ganz gut krystallisirende Körper übergeführt, welche der Klasse der von Weselsky zuerst beobachteten, später von Brunner und Kraemer untersuchten Azoverbindungen anzugehören scheinen.



Trichlordioxybenzoesäure.

Aus dem Trichlorderivat entsteht dann das Diketon, indem die Gruppen $\text{ClC} : \text{C. OH}$ übergehen in $\text{Cl}_2\text{C. CO}$ und Chlor an Stelle von Carboxyl tritt. Dieser Ersatz erfolgt wohl so, dass sich zunächst Chlor addirt und dann Kohlensäure und Salzsäure austritt.



In welcher Reihenfolge diese Reactionen stattfinden, hat sich nicht ermitteln lassen, da Zwischenproducte nicht gefasst werden konnten. Jedenfalls geht die Einwirkung von Chlor auf die Substitutionsproducte leicht vor sich; diese werden rascher angegriffen wie die ursprüngliche Säure, weil sie löslicher sind.

Für das Hexachlordiketo-*R*-hexen ergibt sich, wenn man die Kekulé'sche Formel zu Grunde legt oder die inneren Bindungen

im Benzol unberücksichtigt lässt, die Formel: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{ClC} \quad \text{CCl}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$. Nimmt

man dagegen centrale Bindungen im Benzol an, so kommt man zu

der Formel: $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Cl}_2\text{C} \quad \text{CCl} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClC} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CCl}_2 \end{array}$, falls nicht eine Umlagerung der Bindungen

beim Uebergang der Trichlordioxybenzoesäure in ein Ketoderivat angenommen wird.

Mit der zuerst gegebenen Formel stehen alle bis jetzt beobachteten Umsetzungen des Diketons in guter Uebereinstimmung, mit letzterer lassen sie sich nicht in Einklang bringen.

Im Wesentlichen haben wir das Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen in derselben Richtung untersucht, wie das aus Resorcin erhaltene Pentachlorderivat derselben Reihe ¹⁾; in einzelnen Punkten findet vollständige Uebereinstimmung, in anderen dagegen eine bemerkenswerthe Abweichung statt.

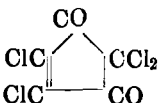
Durch Reductionsmittel geht das Hexachlor-*m*-diketon glatt und leicht in Tetrachlorresorcin über, es kann aus diesem durch

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3766; XXIV, 912; XXV, 2219.

Einwirkung von Chlor regeneriert werden; von Phosphorpentachlorid wird es in $\text{Perchlorbenzol } \text{C}_6\text{Cl}_6$ übergeführt, zugleich entsteht ein Chlorphosphorderivat, welches auch aus den beiden isomeren Hexachlordiketonen (*o* und *p*) erhalten wurde ¹⁾, mit Wasser geht es in den Phosphorsäureester, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OPO}(\text{OH})_2$, über.

Eine Umwandlung des Hexachlor-*m*-diketons in ein Octochlorderivat ist bis jetzt nicht gelungen, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten der isomeren *o*- und *p*-Verbindung, während das Pentachlor-*m*-diketon leicht zwei Atome Chlor aufnimmt ²⁾, das Vorhandensein von einem Atom Wasserstoff scheint demnach die Addition von Chlor zu begünstigen.

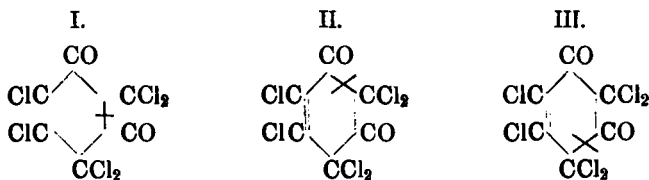
Mit freiem Chlor lässt sich eine Spaltung des Hexenderivats

nicht erreichen, während ein analoges Pentenderivat: 

durch Chlor leicht gespalten wird ³⁾, der Hexenring scheint also beständiger zu sein, wie der Pentenring.

Eine Lösung von essigsäurem Natron sowie wässriger unterchloriger Säure führen leicht eine Spaltung des Hexachlordiketons herbei, im ersten Fall wird Wasser aufgenommen, es entsteht eine Säure, $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{H}_2$, im zweiten findet Addition von ClOH unter Bildung einer Säure, $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{O}_3\text{H}$, statt.

Da die Spaltung des Diketons jedenfalls zwischen einer CO- und einer CCl_2 -Gruppe eintritt, so kann sie an drei verschiedenen Stellen stattfinden, wie dies die folgenden Figuren andeuten:



Die mit unterchloriger Säure erhaltene Säure, $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{O}_3\text{H}$, giebt nun mit Alkali Chloroform und eine zweibasische Säure, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{O}_4\text{H}_2$, woraus folgt, dass sie die Gruppe CCl_3-CO enthalten muss; eine Spaltung nach dem Schema III kann demnach nicht eingetreten sein. Für die Säure, $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{O}_3\text{H}$, kommt daher eine der beiden folgenden Formeln in Betracht:

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 924 und Ann. d. Chem. 267, 18.

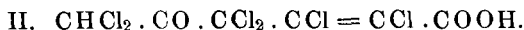
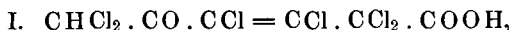
²⁾ Diese Berichte XXIII, 3766.

³⁾ Diese Berichte XXV, 2219.



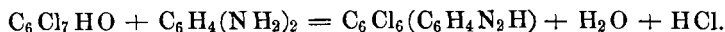
während für die mit Alkali aus dieser Säure entstehende zweibasische Säure, $\text{C}_5\text{Cl}_4\text{O}_2\text{H}_2$, und eine Formel, nämlich $\text{HOOC} - \text{CCl} = \text{CCl} - \text{CCl}_2 - \text{COOH}$ möglich ist, die Säure ist Perchlorglutaconsäure.

In ganz analoger Weise verläuft wahrscheinlich die Spaltung mit Natriumacetat, das Wasser wird sich an derselben Stelle addieren wie die unterchlorige Säure, und so werden auch für die Säure $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{H}_2$ zwei verschiedene Formeln in Betracht kommen:



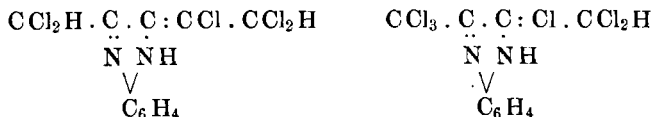
Beide Säuren geben nun beim Erhitzen mit Wasser Kohlensäure ab und gehen in Ketone: $\text{C}_5\text{Cl}_7\text{HO}$ resp. $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{H}_2\text{O}$ über, deren Constitution natürlich mit derjenigen der Säuren übereinstimmen muss, an Stelle von COOH befindet sich Wasserstoff.

Beide Ketone reagiren mit *o*-Phenylendiamin unter Austritt von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Salzsäure, entsprechend der Gleichung:



Nach den bisherigen Erfahrungen treten die *o*-Diamine nur mit Sauerstoff oder Halogen, welche an benachbarten Kohlenstoffatomen gebunden sind in Reaction; aus dem Verlauf der Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf die Ketone darf daher geschlossen werden, dass die CO -Gruppe nicht neben der CCl_2 -Gruppe, sondern neben CCl steht, anderenfalls hätten 2 Mol. Salzsäure austreten müssen.

Die Azine werden den Formeln:



entsprechen.

Aus diesen Formeln folgt dann ohne Weiteres, dass die Säuren durch die beiden oben unter I gegebenen Formeln auszudrücken sind, während den Ketonen die Formeln:

$\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \text{CCl} \cdot \text{CCl}_2\text{H}$ und $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} = \text{CCl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zukommen, beide sind Derivate eines Methylallylketons.

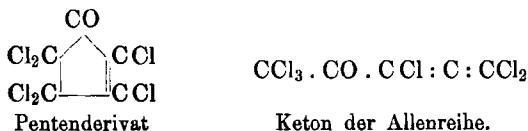
Der nahe Zusammenhang zwischen den beiden Säuren und den beiden Ketonen ergibt sich auch aus dem Verhalten dieser Ver-

bindungen gegen Anilin, man erhält dieselben Anilide, indem 1 Atom Chlor gegen $\text{NH C}_6\text{H}_5$ ausgetauscht wird und die Säuren gleichzeitig Kohlensäure verlieren. Wahrscheinlich wird das Chloratom, welches austritt, dasselbe sein, welches bei der Einwirkung von *o*-Diamin sich abspaltet, die den Aniliden zukommenden Formeln würden demnach sein:



Auch durch Destillation für sich können die beiden aus dem Hexachlordiketon entstehenden Säuren in Ketone übergeführt werden. Die Säure $\text{C}_6\text{Cl}_6\text{O}_3\text{H}_2$ liefert dabei dasselbe Keton wie beim Erhitzen mit Wasser, es findet nur Abspaltung von Kohlensäure statt. Die Säure $\text{C}_6\text{Cl}_7\text{O}_3\text{H}$ dagegen verliert neben Kohlensäure noch 1 Molekül Salzsäure, es entsteht eine flüssige Verbindung von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$.

Der Austritt von Salzsäure bei dieser Zersetzung kann nur in zweierlei Art erfolgen, entweder unter Bildung eines Pentenderivats und zwar des von Zinke und Küster¹⁾ aus Hexachlor-*o*-diketo-*R*-hexen dargestellten, oder aber unter Bildung eines Ketons mit zwei doppelten Bindungen.



Die Untersuchung des Zersetzungsproductes hat nun ergeben, dass es verschiedene Körper enthält, zum grössten Theil besteht es jedenfalls aus dem obigen Pentenketon, dessen Vorhandensein durch Ueberführung in die Pentachlorpentolsäure, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{COOH}$, sowie durch Umwandlung in das fast bei 92° schmelzende isomere Keton²⁾ sicher erwiesen wurde.

Die Anwesenheit einer zweiten Verbindung neben dem Pentenketon ergibt sich aus dem Auftreten von Chloroform beim Behandeln mit Alkali; eine Verbindung von der Formel: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl} : \text{C} : \text{CCl}_2$ wird in der That Chloroform geben müssen.

Alle Versuche, die Bildung dieser letzteren Verbindung zu umgehen, sind resultatlos verlaufen; so interessant der Uebergang der Hexochlor-*m*-diketo-*R*-hexens in ein Pentenderivat auch ist, praktisch lässt er sich noch nicht verwerthen, man wird für die Pentenreihe auch jetzt noch von der isomeren *o*-Diketoverbindung ausgehen müssen.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2719.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2206 und 2212.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen regen zu weiteren Versuchen mit dem Pentachlor- und dem Heptachlordiketon aus Resorcin an. Auf Grund verschiedener Beobachtungen haben wir der aus der Pentachlorverbindung entstehenden Säure die Formel: $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 : \text{CH} : \text{CCl} \cdot \text{COOH}$ gegeben, während nach den jetzigen Beobachtungen die Formel: $\text{CCl}_2\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl} : \text{CH} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ wahrscheinlich ist. Dieser Widerspruch muss gelöst werden und vor Allem versucht werden, die Säure in ein Keton, $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{H}_3\text{O}$ überzuführen. Bei dem Heptachlordiketon sind Zincke und v. Lohr¹⁾ für die Säure $\text{C}_6\text{Cl}_8\text{O}_3\text{H}_2$ zu der Formel: $\text{CCl}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{COOH}$ gelangt, in Uebereinstimmung mit den bei dem Hexachlordiketon gemachten Erfahrungen. Bei der Destillation sollte diese Säure nur ein Keton $\text{C}_5\text{Cl}_7\text{HO}$ oder wenn zwei Moleküle Salzsäure austreten, das oben erwähnte Keton $\text{C}_5\text{Cl}_6\text{O}$ geben.

Einige Beobachtungen, welche weiter verfolgt werden, wollen wir hier kurz andeuten; einige der hier in Betracht kommenden Säuren reagiren in charakteristischer Weise mit Ammoniak und mit Chlorkalk. Bei Einwirkung von Ammoniak tritt ein Atom Stickstoff ein während Kohlensäure und 3 Moleküle Salzsäure austreten, die entstehenden Verbindungen sind sehr beständig. Bei Einwirkung von Chlorkalk tritt Oxydation ein, man erhält Ketonsäuren mit 5 Atomen Kohlenstoff, eine derselben hat bei der Spaltung Monochlormaleinsäure gegeben.

Bei all' diesen Versuchen haben wir auch der Möglichkeit Rechnung getragen, dass der Hexenring an verschiedenen Stellen gesprengt werden kann, wodurch verschiedene Verbindungen entstehen müssen, wir haben aber bis jetzt keine Beobachtung gemacht, welche hierfür spricht.

Experimenteller Theil.

Darstellung der Di- und Trichlordioxybenzoesäure und des Hexachlor-m-diketo-R-hexens.

Die Darstellung der beiden Säuren gelingt nur auf Umwegen, auch wenn man mit berechneten Mengen von Braunstein arbeitet, bilden sich höher gechlorte Producte, man erhält stets ein Gemenge von Substitutionsproducten. Als wir beispielsweise auf die Säure die zur Bildung des Trichlorderivats nöthige Menge von Chlor bei Gegenwart von Eisessig (10 Theile auf 1 Theil Säure) einwirken liessen, erhielten wir bei verschiedenen Versuchen stets eine anscheinend einheitliche Verbindung.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2219.

Die Analyse der häufiger umkrystallisirten Producte von zwei Darstellungen ergab:

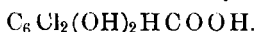
	Ber. für $C_7Cl_3H_3O_4$	Gefunden	
C	32.63	32.35	32.97 pCt.
H	1.17	2.38	2.34 »
Cl	41.33	36.68	32.47 »

Der hohe Wasserstoffgehalt neben zu wenig Chlor deutet auf das Vorhandensein von Monochlorderivat resp. von unveränderter Dioxybenzoësäure, der zufällig stimmende Kohlenstoff auf die Anwesenheit von Ketosäuren.

Da durch Umkrystallisiren eine Trennung nicht gelang, so stellten wir mit Hilfe von Essigsäureanhydrid die Acetylverbindungen dar und suchten diese zu trennen. Durch Umkrystallisiren aus Benzol-Benzin konnten wir jetzt zwei Producte rein abscheiden, die Acetylverbindung einer Di- und einer Trichlordioxybenzoësäure; die erstere ist schwerer löslich und krystallisirt zuerst aus. Durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Natronlauge lassen sich die Acetylderivate leicht verseifen.

Die Darstellung des Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexens bietet keine Schwierigkeiten¹⁾; man vertheilt die Säure in der fünffachen Menge von Eisessig und leitet, ohne zu kühlen, trockenes Chlorgas bis zur Sättigung ein. Die Säure geht bald in Lösung, Entwicklung von Kohlensäurebläschen macht sich bemerkbar; die gesättigte Lösung bleibt verschlossen 24 Stunden stehen, dann leitet man abermals Chlor ein und lässt nochmals 24 Stunden verschlossen stehen, riecht die Flüssigkeit jetzt noch nach Chlor, so ist die Einwirkung beendet, andernfalls muss man nochmals Chlor einleiten. Das überschüssige Chlor lässt man abdunsten, destillirt den Eisessig im luftverdünnten Raum bei 90—100° ab und reinigt den bei Anwendung von roher Säure stets gefärbten Rückstand durch mehrmalige Destillation bei einem Druck von 11—15 mm.

2. 4- oder 2. 6-Dichlor-*s*-dioxybenzoësäure²⁾,



Die Säure bildet, aus Benzol-Benzin umkrystallisirt, derbe farblose Nadeln, welche bei 202° schmelzen.

In Benzin und in Salzsäure ist sie wenig löslich, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

¹⁾ Für das Diketon haben wir zuletzt immer die rohe Säure benutzt, welche wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik verdanken, zur Darstellung der Substitutionsproducte muss man reine Säure anwenden.

²⁾ Die Stellung des Chloratoms hat sich vorläufig nicht ermitteln lassen.

Ber. für $C_7Cl_2H_4O_4$		Gefunden	
C	37.69	37.13	— pCt.
H	1.81	2.23	— »
Cl	31.81	—	31.35 »

Acetylverbindung.

Krystallisiert aus Benzol-Benzin in schönen farblosen dicken Krystallen, welche bei 179° schmelzen. Das Natriumsalz ist leicht löslich.

Ber. für $C_{11}Cl_2O_6H_8$		Gefunden	
Cl	23.11	22.76	pCt.

Trichlor-*s*-dioxycarbonsäure, $C_6Cl_3(OH)_2COOH$.

Feine weisse Nadeln, bei 192° schmelzend, in Alkohol, Aether, Benzol, Wasser leicht löslich. Zum Umkrystallisiren eignete sich am besten Benzol-Benzin.

Ber. für $C_7Cl_3H_3O_4$		Gefunden	
C	32.63	32.43	— pCt.
H	1.17	1.38	— »
Cl	41.33	—	41.46 »

Der Methylester ist bis jetzt flüssig geblieben.

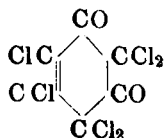
Acetylverbindung, $C_6Cl_3(OC_2H_3O)_2COOH$, bildet aus Benzol-Benzin krystallisiert feine, zu Warzen gruppierte Nadeln, welche bei 207° schmelzen.

Ber. für $C_{11}Cl_3H_7O_6$		Gefunden	
C	38.66	38.48	— pCt.
H	2.06	2.21	— »
Cl	31.16	—	30.66 »

Das Natronsalz der Acetylverbindung ist in Natronlauge schwer löslich. Der Methylester, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl erhalten, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in dicken, farblosen Nadeln, welche bei 116° schmelzen.

Berechnet		Gefunden	
Cl	29.94	29.95	pCt.

Hexachlor-*m*-diketo-*R*-hexen,



In der oben beschriebenen Weise dargestellt, bildet die Verbindung eine fast farblose krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei

115° liegt, sie kocht unter 13 — 15 mm Druck bei 159 — 160°, ohne die geringste Zersetzung zu erleiden, auch bei gewöhnlichem Druck kann sie, ohne sich erheblich zu ersetzen, destillirt werden. Der Geruch ist stechend, zu Thränen reizend. In Aether, Benzol, Chloroform ist das Diketon leicht, in Benzin schwer löslich, zum Umkrystallisiren eignet sich ein Gemisch von Aether mit Benzin oder auch Eisessig.

Das Krystallisationsvermögen der *m*-Verbindung ist nicht so gross wie das der *o*- und *p*-Derivate, leicht bilden sich übersättigte Lösungen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind tafelförmig oder dicke Prismen von monoklinem Habitus.

	Ber. für $C_6Cl_6O_2$	Gefunden	
C	22.75	22.63	— pCt.
H	0.00	0.13	— „
Cl	67.15	—	67.00 „

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich das Hexachlordiketon unter Bildung einer flüchtigen, stechend riechenden Verbindung, des unten näher beschriebenen Ketons $C_5Cl_6H_2O$. Aus Jodkalium macht das Diketon in essigsaurer Lösung Jod frei, von Reductionsmitteln wird es glatt in Tetrachlorresorcin übergeführt. Chlor ist bei 180 — 200° ohne Einwirkung, es tritt keine Spaltung des Sechsrings ein, in essigsaurer oder in Chloroformlösung andauernd mit Chlor behandelt, nimmt es kein Chlor auf. Mit Anilin konnte, im Gegensatz zu der *p*-Verbindung¹⁾ keine charakteristische Verbindung erhalten werden, Ammoniak führt Spaltung herbei, es entsteht ein Säureamid $C_6Cl_6HO_2NH_2$ (vergl. unten). Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das *m*-Diketon genau wie die *o*- und *m*-Verbindung, man erhält Hexachlorbenzol: C_6Cl_6 (Schmp. 225°) und einen sauren Phosphorsäureäther: $C_6Cl_5OPO(OH)_2$ (Schmp. 203°).

Tetrachlorresorcin, $C_6Cl_4(OH)_2$.

Man löst das Hexachlor-*m*-diketon in etwa 10 Theilen Eisessig und fügt überschüssige concentrirte Lösung von Zinnchlorür zu; es findet starke Erwärmung statt und die Reaction geht rasch zu Ende. Man fällt mit verdünnter Salzsäure aus und reinigt durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser.

Das Tetrachlorresorcin bildet charakteristische, farblose lange Nadeln, welche bei 141° schmelzen. In Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig ist es leicht löslich, auch in heissem Wasser löst es sich ziemlich leicht, in verdünnter Salzsäure ist es schwer löslich.

¹⁾ Ann. d. Chem. 267, 23.

Ber. für $C_6Cl_4(OH)_2$		Gefunden	
C	29.05	28.81	— pCt.
H	0.80	1.23	— »
Cl	57.23	—	57.41 »

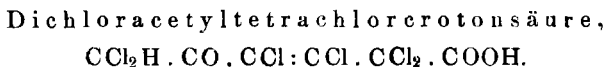
Eine Oxydation des Tetrachlorresorcins zu einem Chinon ist nicht gelungen, wir haben dieselbe unter den verschiedensten Bedingungen und mit den verschiedensten Oxydationsmitteln versucht, ohne zum Ziel zu gelangen.

Nach Stenhouse und Groves¹⁾ soll das Trichlororcinn in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium einen chinonartigen Körper liefern, das Tetrachlorresorcinn gab unter diesen Bedingungen nur unkrystallisirbare Producte.

Acetylverbindung $C_6Cl_4(OC_2H_3O)_2$. Weisse Nadeln, welche bei 145^0 schmelzen, in Wasser unlöslich, in Eisessig, Aether, Alkohol, Benzol ziemlich löslich.

Ber. für $C_{10}Cl_4H_8O_4$		Gefunden	
C	36.16	36.31	pCt.
H	1.82	1.96	

Spaltung des Hexachlor-m-diketo-R-hexens durch Natriumacetat.



Die Spaltung des Hexachlordiketons mit essigsauerm Natron gelingt glatt nur bei Gegenwart von Essigsäure, verfährt man so wie bei der correspondirenden Pentachlorverbindung, so treten beträchtliche Mengen von Nebenproducten auf; die aus dem Hexachlorketon entstehende Säure scheint leichter zersetzlich zu sein, wie die aus dem Pentachlorderivat sich bildende.

Man löst das Hexachlorketon in 5 — 6 Thl. warmem Eisessig, lässt erkalten und giesst nun in das 4 — 5 fache Volum Natriumacetatlösung (1 Thl. kryst. Salz auf 10 Thl. Wasser); die Flüssigkeit bleibt klar, man lässt einige Minuten stehen und säuert dann stark mit Salzsäure an, wodurch die Säure als helles bald erstarrendes Oel ausgefällt wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Benzin wird sie gereinigt.

Die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ krystallisirt aus heissem Benzin in langen, farblosen Säulen, welche bei 112^0 schmelzen, in Aether, Alkohol, Benzol ist sie leicht, in Wasser nur wenig löslich.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1306.

Ber. für $C_6Cl_6O_3H_2$		Gefunden	
C	21.52	21.40	— pCt.
H	0.60	0.72	— „
Cl	63.58	—	63.49 „

Die Säure ist leicht zersetzlich, beim Erhitzen mit Wasser tritt milchige Trübung ein, unter Abspaltung von Kohlensäure bildet sich das Keton $C_5Cl_6OH_2$, welches, wenn auch weniger rein, durch trockne Destillation der Säure entsteht. Mit Anilin übergossen, tritt sofort Entwicklung von Kohlensäure ein, es entsteht ein Anilid, $C_5Cl_5(NHC_6H_5)H_2O$, identisch mit dem aus dem Keton $C_5Cl_6OH_2$ sich bildenden (siehe dort). Merkwürdig ist das Verhalten der Säure gegen Alkali, es tritt heftige Zersetzung unter Braunfärbung und starker Gasentwicklung ein. Das Gas ist nicht selbstentzündlich, sonst stimmt die Erscheinung sehr mit der von Zincke und Rabinowitsch bei dem Zersetzungsproduct der correspondirenden Säure aus Pentachlordiketon überein.¹⁾

Methylester. Mit Hilfe von Salzsäure dargestellt. Farblose Täfelchen, bei 93° schmelzend, in Alkohol, Aether etc. leicht löslich.

Ber. für $C_7Cl_6O_3H_4$		Gefunden	
Cl	61.02	61.28	pCt.

Amid der Dichloracetyltetrachlorcrotonsäure



Bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Hexachlordiketon erfolgt eine einfache Addition der Elemente von Ammoniak, ebenso wie sich bei der Einwirkung von essigsauerm Natron Wasser addirt. Die entstehende Verbindung kann nur das Amid der durch Aufnahme von Wasser entstehenden Säure sein, entsprechend der obigen Formel. Eine Ueberführung des Amids in die Säure ist allerdings noch nicht gelungen.

Zur Herstellung des Amids löst man das Diketon in der zehnfachen Menge Benzol und leitet unter guter Kühlung Ammoniak ein, die Reaction tritt sofort ein, das Amid scheidet sich in Form feiner Nadelchen ab. Ist die Flüssigkeit gesättigt, so lässt man einige Zeit stehen, filtrirt und krystallisirt aus Benzol um.

Das Amid bildet weisse seidenglänzende Nadeln, welche bei 181° schmelzen. In Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

Ber. für $C_5Cl_6HO_2NH_2$		Gefunden	
C	21.57	21.60	— pCt.
H	0.90	1.27	— „
Cl	63.74	—	63.96 „

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3781.

In kohlelsaurem Natron löst sich das Amid ohne Veränderung, von Natronlauge wird es unter Braunfärbung zersetzt.

Heisse Salzsäure ist ohne Einwirkung.

Zersetzung der Ketonsäure $C_6Cl_6O_3H_2$ mit Wasser.

Keton: $CCl_2H \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_2H$.

Man löst die Säure in der doppelten Menge von Eisessig, verdünnt mit der 20 bis 30-fachen Menge Wasser und destillirt mit Wasserdampf so lange noch ölige Producte übergeben. Oder man kocht die Säure am umgekehrten Kühler mit Wasser bis die Entwicklung von Kohlensäure aufhört, trennt das Oel vom Wasser und bläst es mit überhitztem Wasserdampf über.

Zur Reinigung muss einigemal im luftverdünnten Raum destillirt werden.

Noch einfacher ist die Darstellung durch Erhitzen der Säure für sich, man lässt die Reaction zunächst bei gewöhnlichem Druck zu Ende gehen und destillirt dann das Keton unter vermindertem Druck ab ¹⁾.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



sie ist eine glatte, da immer 75–80 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten werden.

Aehnlich wie bei der correspondirenden Pentachlorsäure ²⁾ kann man auch hier das Hexachlordiketon direct mit Wasser zersetzen, die Ausbeute ist dann aber bedeutend geringer, da das Diketon durch Wasser nicht glatt in die Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ übergeführt wird.

Das Keton $C_5Cl_6H_2O$ bildet ein bernsteingelbes, stark lichtbrechendes Oel, es siedet unter 20–25 mm Druck bei 147–148°. Der Geruch ist durchdringend, zu Thränen reizend.

	Ber. für $C_5Cl_6H_2O$	Gefunden	
C	20.63	20.35	— pCt.
H	0.69	0.75	— „
Cl	73.17	—	72.73 „

In seinem Aeusseren gleicht das Keton der öligen aus dem Pentachlorresorcin erhaltenen Verbindung ³⁾, welche wahrscheinlich nach der Formel $C_5Cl_5H_3O$ zusammengesetzt ist und wohl derselben Reihe angehört.

¹⁾ Ein so dargestelltes und nicht weiter gereinigtes Keton enthielt 72.29 pCt. Cl, ber. 73.19 pCt.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3781.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3784 Anm.

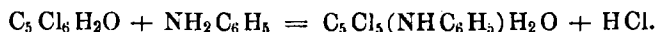
Einwirkung von o-Phenylendiamin. Bildung des Azins, $C_5Cl_5H_2N_2HC_6H_4$. Wie schon in der Einleitung dargelegt wurde, ist diese Reaction von Bedeutung für die Beurtheilung der Constitution des Ketons und damit auch der Säure. Da 1 Molekül Wasser und 1 Mol. Salzsäure austritt, so schliessen wir, dass Säure und Ketone die Gruppe $CO-CCl$ und nicht $CO-CCl_2$ enthalten (vergl. die Einleitung). Die Einwirkung lässt man in kalter alkoholischer Lösung mit der freien Base vor sich gehen; die Flüssigkeit färbt sich erst röthlich, scheidet dann aber bald gelbe Nadeln ab, schliesslich zu einem Krystallbrei erstarrend. Man saugt ab und reinigt durch Umkrystallisiren aus Eisessig.

Das Azin bildet breite strohgelbe Nadeln, welche sich häufig zu warzenähnlichen Gebilden vereinigen; es schmilzt bei 126° . In Wasser ist es unlöslich, in heissem Eisessig, in Aether und Benzol ziemlich löslich, weniger in Alkohol und Benzin.

	Ber. für $C_{11}Cl_5N_2H_7$		Gefunden	
C	38.33	38.42	—	pCt.
H	2.03	2.25	—	»
Cl	51.47	—	51.08	»

Das Azin ist sehr beständig; Umwandlungsproducte haben sich nicht erhalten lassen.

Einwirkung von Anilin. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



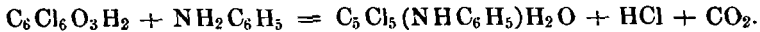
Man löst das Keton in der doppelten Menge Eisessig und setzt überschüssiges Anilin zu. Die Flüssigkeit erwärmt sich, wird röthlich und scheidet nach einigem Stehen gelbe feine Nadeln ab, welche nach dem Waschen mit wenig kaltem Alkohol aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden.

Das Anilid bildet derbe glänzende, gelbe Nadeln, welche bei 89° schmelzen. In Aether, Eisessig, Benzol, Benzin ist es leicht löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Wasser.

	Ber. für $C_5Cl_5H_2(NHC_6H_5)O$		Gefunden	
C	38.02	38.43	—	pCt.
H	2.32	2.53	—	»
Cl	51.04	—	51.02	»

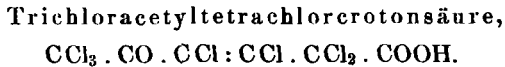
Von Natronlauge wird das Anilid zersetzt, doch konnten keine krystallisirbaren Producte erhalten werden; auch bei längerem Kochen mit Alkohol oder bei langem Stehen damit tritt Zersetzung unter Bildung öligter Producte ein.

Dasselbe Anilid entsteht auch aus der Säure $C_6Cl_6O_3H_2$ nach der Gleichung:



Die Reaction ist eine glatte. Man löst die Säure in etwas Eisessig und setzt überschüssiges Anilin zu; die Entwicklung von Kohlensäure beginnt sofort, nach einiger Zeit erstarrt das Ganze. Die Reinigung geschieht wie oben.

Spaltung des Hexachlor-m-diketo-R-hexens mit unterchloriger Säure.



Zur Darstellung dieser Säure kann man, wenn man von reiner Dioxycbenzoësäure ausgeht, ebenso verfahren wie bei der Darstellung der Säure $C_6Cl_5H_2O_3$ aus Resorcin¹⁾. Man chlorirt in der angegebenen Weise die Dioxysäure, lässt überschüssiges Chlor und den grössten Theil des Eisessigs abdunsten und vermischt dann mit verdünnter Chlorkalklösung. Auf 1 Theil Dioxysäure sind etwa 30 Theile einer Lösung nöthig, welche 1.15—1.2 Procent unterchlorige Säure enthält. Bei Anwendung der rohen technischen Säure muss das Hexachlor-m-diketon wie oben angegeben gereinigt werden; es wird dann in 3 Theilen Eisessig gelöst und die Lösung mit der nöthigen Menge Chlorkalklösung gemischt. Auf 2 Theile Diketon sind 30 Theile der Lösung nöthig.

Die Umsetzung erfolgt rasch, man säuert mit Salzsäure stark an und lässt einige Zeit stehen. Die Säure scheidet sich anfangs ölig aus, wird aber bald fest. Nach vollständigem Trocknen wird sie aus heissem Benzin oder aus einem Gemisch von Aether und Benzin umkrystallisirt. Ist noch Feuchtigkeit vorhanden, so zersetzt sich leicht ein Theil. Die Säure $C_6Cl_7HO_3$ krystallisirt aus heissem Benzin in wasserhellen Säulen oder dicken Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Aus Aether-Benzin erhält man sie in grossen glänzenden, wohl ausgebildeten Krystallen von monoklinem Habitus. In Wasser ist die Säure nur wenig löslich; in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist sie leicht löslich, in Benzin schwer löslich.

	Ber. für $C_6Cl_7HO_3$	Gefunden	
C	19.44	18.82	— pCt.
H	0.29	0.40	— „
Cl	67.22	—	66.84 „

In ihrem Verhalten gleicht die Säure sehr der um 1 Atom Chlor ärmeren; beim Kochen mit Wasser wird sie unter Entwicklung von

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2224.

Kohlensäure zersetzt; es entsteht das Keton C_5Cl_7HO . Mit Anilin entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure ein Anilid $C_5Cl_6(NHC_6H_5)HO$, identisch mit dem aus obigem Keton entstehenden (siehe dieses). Von Alkali wird die Säure rasch unter Abspaltung von Chloroform zersetzt; es entsteht eine zweibasische Säure $C_5Cl_4O_4H_2$ (siehe unten).

Interessant ist die beim Erhitzen der Säure eintretende Zersetzung; unter Abspaltung von Kohlensäure und Salzsäure entsteht das von Zincke und Küster aus Brenzcatechin und *o*-Amidophenol dargestellte Pentenketon, C_5Cl_6O . Die Zersetzung ist aber keine glatte; es entstehen noch andere weniger gut charakterisirte Producte (vergl. die Einleitung und unten).

Der *Methylester*, mit Hilfe von Salzsäure dargestellt, bildet farblose, dicke säulenförmige Krystalle, welche bei 90° schmelzen. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich; zum Umkrystallisiren eignet sich am besten Methylalkohol.

Ber. für $C_7Cl_7O_3CH_3$	Gefunden
Cl 64.76	64.81 pCt.

Zersetzung der Ketonsäure $C_6Cl_7O_3H$ mit Wasser.

Keton: $CCl_3 \cdot CO \cdot CCl : CCl \cdot CCl_2H$.

Die Ueberführung der Säure $C_6Cl_7O_3H$ in das Keton C_6Cl_7HO durch Erhitzen mit Wasser und die Reinigung des Ketons geschieht in derselben Weise wie bei der chlorärmeren Verbindung (vgl. oben). Die Ausbeute ist gut, 75—80 pCt. der berechneten.

Das Keton C_5Cl_7HO bildet eine hellgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit von durchdringendem stechendem Geruch; es siedet unter 13—15 mm Druck bei $182—185^\circ$.

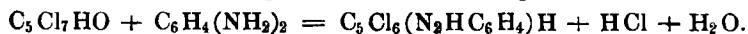
Ber. für C_5Cl_7HO	Gefunden	
C 18.45	18.49	— pCt.
H 0.31	0.47	— >
Cl 76.32	—	75.55 >

Von dem Keton $C_5Cl_6H_2O$ unterscheidet sich die beschriebene Verbindung ganz wesentlich durch ihr Verhalten gegen Alkali; sie spaltet damit in Berührung Chloroform ab; gleichzeitig entsteht eine Säure, wahrscheinlich eine Tetrachlorcrotonsäure, deren Reinigung in dessen nicht gelungen ist.

Gegen *o*-Phenylendiamin und gegen Anilin verhält sich das Keton ebenso wie das entsprechende chlorärmere.

Einwirkung von o-Phenylendiamin; Bildung des Azins $C_5Cl_6(N_2HC_6H_4)H$.

Die Reaction verläuft in derselben Weise wie bei dem oben beschriebenen Ketone, entsprechend der Gleichung:



Man bringt äquivalente Mengen des Ketons und des *o*-Diamins in kalter alkoholischer Lösung zusammen; beim Stehen krystallisiert das Azin aus; durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es gereinigt. Aus 15 g Keton wurden 8 g reines Azin erhalten.

Strohgelbe, bei 149° schmelzende Nadeln, in Benzol, Aether, Eisessig ziemlich löslich, weniger in Benzin und Alkohol, in Wasser unlöslich.

Ber. für C ₁₁ Cl ₆ N ₂ H ₆		Gefunden	
C	34.84	35.08	— pCt.
H	1.59	1.79	— „
Cl	56.16	—	55.77 „

Einwirkung von Anilin. Geht wie bei dem Keton C₅Cl₆H₂O in der Kälte vor sich; beim Stehen einer mit Anilin versetzten Essigsäurelösung des Ketons scheidet sich das Anilid in Nadelchen ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet es schöne gelbe Nadeln, welche bei 134° schmelzen. In Alkohol und Benzin ist es ziemlich schwer, in Aether, Benzol und Eisessig leichter löslich.

Ber. für C ₆ Cl ₆ (NHC ₆ H ₅)HO		Gefunden	
C	34.57	33.98	— pCt.
H	1.83	2.04	— „
Cl	55.72	—	55.83 „

Durch Erhitzen mit Alkali oder Salzsäure kann das Anilid zersetzt werden, die entstehenden Producte sind ölig und konnten nicht gereinigt werden.

Dasselbe Anilid entsteht in glatter Reaction auch aus der Säure C₆Cl₇O₃H:



Man löst die Säure in Eisessig, setzt unter Kühlung Anilin zu und lässt stehen. Die Entwicklung von Kohlensäure beginnt bald und nach einiger Zeit scheidet sich das Anilid direct ab oder kann durch Zusatz von verdünnter Salzsäure zur Abscheidung gebracht werden. Gereinigt schmilzt es bei 134°.

Die Constitution des Anilids ist in der Einleitung besprochen worden.

Zersetzung der Ketonsäure C₆Cl₇O₃H in der Hitze.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, verläuft diese Zersetzung so, dass verschiedene Verbindungen von der Formel C₃Cl₆O entstehen; in vorwiegender Menge bildet sich das Hexachlorketopenten

CO $\left\langle \begin{array}{l} CCl_2 \cdot CC_2 \\ CCl \cdot CCl_2 \end{array} \right.$ isolirt konnte es nicht werden, wohl aber das durch Umlagerung entstehende Keton.

Um die Zersetzung der Säure herbeizuführen, erhitzt man vorsichtig unter gewöhnlichem Druck¹⁾, bis die Kohlensäureentwicklung nachlässt und destillirt dann unter vermindertem Druck ab. Durch Rectificiren im luftverdünnten Raume wird das Product gereinigt.

Man erhält ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel von dem charakteristischen, zu Thränen reizenden Geruch des Pentachlorketons. Der Siedepunkt lag bei 12—15 mm Druck bei 148—150°.

	Ber. für C ₅ Cl ₆ O	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	20.79	20.27	—	
H	0.00	0.08	—	»
Cl	73.69	—	72.61	»

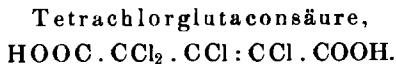
Wird das Oel bei gewöhnlichem Druck einige Mal destillirt und dann stehen gelassen, so scheiden sich nach einiger Zeit klare farblose Krystalle aus, welche in Form, Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften mit dem von Küster und Zincke beschriebenen isomeren Keton übereinstimmen²⁾. Die Genannten erhielten dasselbe durch starkes Erhitzen des ersten Ketons, sowie durch Oxydation der umgelagerten Hexachloroxypentencarbonsäure.

Von Natronlauge wird das Oel unter Erwärnung und Auftreten eines Geruches nach Chloroform gelöst. Die alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure bald erstarrende Oeltropfen einer Säure aus, welche sich als identisch mit der Pentachlorpentolsäure, CCl₂:CCl.CCl:COOH erwies. Aus Benzin krystallisirte sie in kleinen, bei 127° schmelzenden Nadeln, das Ammonsalz schmolz bei 178—180°.

	Ber. für C ₅ Cl ₅ HO ₂	Gefunden
Cl	65.55	65.50 pCt.

Hiernach kann kein Zweifel sein, dass beim Erhitzen der Säure C₆Cl₇O₃H₂ Hexachlorketopenten entsteht; bei diesen Umsetzungen geht also der Hexenring zunächst in eine offene normale Kette über und aus dieser entsteht unter Ablösung von 1 Atom Kohlenstoff der Pentenring.

Zersetzung der Säure C₆Cl₇O₃H durch Alkali.



Die Darstellung dieser Säure bereitet keine Schwierigkeiten, wenn ein Ueberschuss von Alkali vermieden wird; man löst die

¹⁾ Beim Erhitzen unter vermindertem Druck entsteht auch Keton C₅Cl₇HO.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 2207.

Säure $C_6 Cl_7 O_3 H_2$ in kohlenurem Natron und setzt nun tropfenweise verdünnte Natronlauge zu; sofort scheidet sich Chloroform in feinen Tröpfchen ab; man hört mit dem Zusatz der Natronlauge auf, wenn keine Trübung mehr eintritt, säuert dann sofort mit Salzsäure an und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt die Säure als helles bald erstarrendes Oel. Zur Reinigung trocknet man sorgfältig, löst in wasserfreiem Aether, setzt Benzin zu und lässt im Vacuum verdunsten.

Die Perchlorglutaconsäure krystallisirt in farblosen, weichen, sich fettartig anführenden Tafeln und Blättern; ausser in Benzin ist sie in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 109—110°.

	Ber. für $C_5 Cl_4 H_2 O_4$	Gefunden	
C	22.33	22.43	— pCt.
H	0.69	1.00	— »
Cl	52.88	—	52.76 »

Ammon-, Baryum- und Calciumsalz sind leicht löslich, beim Erwärmen der Lösung tritt unter Bräunung Zersetzung ein, wobei sich flüchtige stark zu Thränen reizende Verbindungen bilden. Der Methyl ester, mit Hilfe von Salzsäure dargestellt, ist bis jetzt flüssig geblieben.

400. Arnold Reissert und A. Junghahn: Ueber das Pr-3-Methyl- α -naphthindol.

[Aus dem I. Berl. Univers.-Laborat. No. DCCCLXXXI.]

(Eingegangen am 11. August.)

Im Chloraceton besitzen wir eine Substanz, von welcher man erwarten sollte, dass sie sich zu mancherlei interessanten Synthesen eignen würde, da sie zwei einander benachbarte Kohlenstoffatome besitzt, welche ausserordentlich reaktionsfähig sind. So sollte das Chloraceton befähigt sein, Ringschliessung zu bewirken in den Fällen, wo hierzu die Anlagerung einer zweiatomigen Kohlenstoffkette an eine gegebene Substanz erforderlich ist. Dieses Erforderniss trifft zu bei der Bildung von Indolen aus aromatischen Aminen. Man sollte demgemäss die Bildung von Skatol aus Anilin und Chloraceton erwarten.

Ein Versuch, diese Condensation herbeizuführen, scheiterte an der Schwierigkeit, aus dem stark verschmierten Reaktionsgemenge