

ein Gemisch von zwei isomeren Körpern sei. Es ist in der That dem Hrn. Saunders gelungen, diese beiden Körper in krystallisirter Form zu erhalten. Der eine schmilzt bei  $78^{\circ}$ , der andere bei  $22^{\circ}$ , und beide sind sehr schön krystallisirt. Durch Behandlung mit Ammoniak gehen beide in das Sulfinid (Saccharin) über; durch Behandlung mit Anilin aber liefern sie verschiedene Anilide, welche mit den oben erwähnten Aniliden identisch sind. Mit Benzol und Chloraluminium liefern die Chloride sehr schön krystallisirende Producte in reichlicher Menge, deren Untersuchung eben im Gange ist. Die Frage nach der Constitution der zwei Chloride ist wahrscheinlich mit der Frage nach der Constitution des Phtalylchlorids eng verbunden.

Vor einiger Zeit hat Hr. J. M. Rich<sup>1)</sup> eine Untersuchung über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Parasulfaminbenzoëssäure angefangen und ziemlich weit geführt. Er hat gezeigt, dass unter den richtigen Umständen das Hauptproduct dieser Reaction das *p*-Chlorcyanbenzol,  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{Cl} \end{matrix} (p)$ , ist. Diesen Körper hat er in genügender Quantität dargestellt, um mehrere Reactionen desselben studiren zu können. Leider musste er schliesslich seine Arbeit aufgeben, ohne sie zu Ende zu führen, und erst in der letzten Zeit ist sie von Hrn. Hartmann hier wieder aufgenommen.

Schliesslich sei eine Reihe von Arbeiten über die Sulfonylchloride erwähnt, deren Resultate in der nächsten Zeit zur Publication gelangen werden. Die oben erwähnten Untersuchungen werden in dem American Chemical Journal erscheinen.

Baltimore, Ver. Staaten von Amerika, 12. October 1893.

### 503. Giacomo Ciamician und P. Silber: Hr. Hesse und das Hydrocoton.

(Eingegangen am 26. October.)

Auf die Abhandlung des Herrn O. Hesse »Ueber Hydrocoton und Derivate desselben«, welche in dem uns soeben zugegangenen 3. Hefte des 276. Bandes von Liebig's Annalen erschienen ist, fühlen wir uns verpflichtet hier Einiges zu erwidern, da in derselben Manches enthalten ist, was wir nicht unberührt lassen können.

Zunächst wird wohl Niemand bestreiten können, dass wenn ein Untersuchungsgebiet, wie das der Cotorindenkörper, durch zwölf Jahre unbearbeitet und unfertig daliegt, es einem Jeden freistehen muss,

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 11, 348.

ohne der allgemein gepflegten Rücksicht gegen die ursprünglichen Entdecker desselben zuwider zu handeln, neue Versuche darin anzustellen, beziehungsweise die Richtigkeit der alten Angaben zu prüfen. Herr Hesse hat somit durchaus kein Recht, sich über unsere Publicationen über die Cotokörper aufzuhalten, denn erstens hätten wir ihn von unserem Vorhaben seiner Zeit gar nicht brieflich zu benachrichtigen brauchen, zweitens aber haben wir, da wir es gethan, so lange als möglich vermieden, das von ihm uns näher bezeichnete Thema (Natur des sogenannten Hydrocotons) zu berühren, und unsere Versuche erst nach dem uns angegebenen Zeitraum, binuen welchem seine Publication zu erwarten war (bis Ende 1891) veröffentlicht.

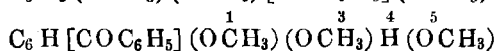
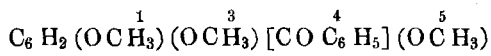
Wenn Herr Hesse sich ernstlich für die Frage nach der Constitution der Cotokörper interessirt hätte, so wäre es ihm ein Leichtes gewesen, nach unserer ersten Abhandlung über das Hydrocotoïn<sup>1)</sup> seine und Jobst's frühere Versuche richtig zu deuten, beziehungsweise zu corrigiren, denn schon in jener Mittheilung haben wir gezeigt, dass das Hydrocotoïn und das Methylhydrocotoïn offenbar von einem dreiwertigen Phenol abstammen und keine Benzoësäureester sondern Benzophenonderivate sind. Die richtigen Formeln für die beiden Substanzen  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$  (Hydrocotoïn) und  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OCH_3)_3$  (Methylhydrocotoïn) hatten wir schon damals aufgestellt. Das Methylhydrocotoïn erwies sich aber mit dem sogenannten Dibenzoylhydrocoton von Jobst und Hesse als identisch und wir erkannten sofort, dass der dieser Verbindung zu Grunde liegende Phenoläther, das sogenannte Hydrocoton, nichts anderes als das längst bekannte Will'sche Trimethylphloroglucin ist. Ob Herr Hesse zu derselben Erkenntniss selbständig oder erst durch unsere Veröffentlichung gelangt ist, wollen wir natürlich nicht erörtern, jedenfalls hätte er entweder bei Zeiten seine Befunde mittheilen oder jetzt von einer ausführlichen Veröffentlichung einer Untersuchung, die wesentlich nur aus der Wiederholung unserer Versuche besteht, absehen sollen. Zur Entscheidung einer Frage, die kaum eine Viertelstunde beansprucht, sind 14 Jahre doch eine zu lange Frist, und anstatt das Erscheinen der Beckmann'schen Methode abzuwarten, hätte Herr Hesse, wenn er schon so kluge Gedanken über die Natur des Hydrocotons besass und ihm die Resultate des Herrn J. A. Tod doch »etwas unwahrscheinlich vorkamen«, besser gethan, die Dampfdichtebestimmung seines sogenannten Hydrocotons einfach selber auszuführen. Dass wir aber des Herrn J. A. Tod in unserer Arbeit keine besondere Erwähnung gethan, darüber braucht sich Herr Hesse nicht zu verwundern. Wir fanden das einfach überflüssig. Die Verfasser einer chemischen Abhandlung tragen nach unserer Meinung alle Verantwortung für die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 299.

analytischen Bestimmungen, die sie in derselben als Belege der richtigen Deutung ihrer Versuche vorbringen, namentlich wenn wie in vorliegendem Fall diese Bestimmungen von entscheidender Bedeutung sind.

Herr Hesse glaubt nun weiter dem Hydrocotoïn (Benzoylphloroglucindimethyläther) eine von der unsrigen »etwas abweichende Constitution« zu geben, indem er diesem Körper die Formel:  $C_6 H_2$  <sup>1</sup>(OH)(OCH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>[CO . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sup>4</sup>(OCH<sub>3</sub>)<sup>5</sup> zuertheilt. Ganz abgesehen davon, dass wir in seinen Ausführungen keinen Beweis für die angenommene Parastellung des freien Hydroxyls gegenüber dem Benzoylrest erblicken können, müssen wir bemerken, dass wir diesen Körper einfach als Benzoylphloroglucindimethyläther erklärt haben, ohne uns näher über die Stellung der freien Hydroxylgruppe auszusprechen, weil wir diese Frage nach wie vor für eine noch offene halten.

Hr. Hesse glaubt aber Stellungsisomerien, die eben nur beim Benzoyldimethylphloroglucin möglich sind, auch bei der vollständig ätherificirten Verbindung, also beim sogenannten Benzoylhydrocoton, annehmen zu dürfen. Er will wenigstens ein *iso*-Benzoylhydrocoton entdeckt haben und ertheilt diesen beiden angeblich isomeren Verbindungen die folgenden zwei interessanten Formeln:



scheinbar ohne sich bewusst zu sein, dass vom Phloroglucintrimethyläther in Folge der allgemein angenommenen Symmetrie des Phloroglucins keine stellungsisomeren Derivate möglich sind.

Was ferner das sogenannte Leucotin anbetrifft, das wir als ein Gemenge von Benzoyl- und Piperonyltrimethylphloroglucin (Methylhydrocotoïn [Benzoylhydrocoton] und Methylprotocotoïn [Oxyleucotin]) betrachten, so können wir im Interesse des Hrn. Hesse nur wünschen, dass er für die Existenz dieses Körpers als chemisches Individuum neue und wirklich beweisende Argumente auffinden möge. Hier sei jedoch bemerkt, dass wir die Existenz des sogenannten Leucotins bezweifeln haben, nicht nur weil das nach der Vorschrift von Jobst und Hesse dargestellte Präparat, welches zudem alle von ihnen angegebenen Eigenschaften besass, sich wesentlich als ein Gemenge der obengenannten Stoffe erwies, sondern, was Hr. Hesse zu erwähnen vergessen hat, auch deshalb, weil künstlich dargestellte Gemenge dieser Körper ebensolche Eigenschaften zeigten. Hr. Hesse giebt übrigens in seiner letzten Abhandlung selber zu, dass das Leucotin, welches er und Jobst seiner Zeit untersucht haben, kein reiner Körper gewesen ist, trotzdem beharrt er aber bei seiner für dasselbe damals aufgestellten Formel; ja versucht sogar uns über die nähere Constitution des Leucotins Aufklärung zu geben! Wie bezüglich des

Hydrocotons sich Hr. Hesse die Wiederholung unserer Versuche ganz hätte ersparen können, so glauben wir, er hätte besser gethan, hier, anstatt die ursprünglichen von uns als irrthümlich erwiesenen Behauptungen weiter zu bemänteln und zu vertheidigen, zu — schweigen oder uns mit wirklichen Thatsachen entgegen zu treten.

Wir wollen ja durchaus nicht in Abrede stellen, dass möglicher Weise in der Paracotorinde sich mitunter auch wirklich ein besonderer Stoff vorfinden könne, der in dem von uns untersuchten Rohleucotin nicht enthalten war, welcher nahezu die Eigenschaften, die Jobst und Hesse ihrem Leucotin zuschreiben, aufweist. Ueber dessen Zusammensetzung weiss man indess zur Zeit nichts Genaueres und werden die in Aussicht gestellten Versuche des Hrn. Hesse hoffentlich bald die nöthige Aufklärung darüber bringen.

Wie dem auch sei, wird man es wohl begreiflich finden, dass wir nach den Erfahrungen, welche wir und andere (Wallach) bei der Erforschung der Bestandtheile der Cotorinden gemacht haben, gegen die Arbeiten von Jobst und Hesse auf diesem Gebiete etwas misstrauisch werden mussten.

Zum Schlusse glauben wir, dass es wohl an der Zeit sei, die wenig glücklich gewählte, verwirrende Jobst-Hesse'sche Nomenclatur für die bereits in ihrer Constitution erkannten Cotorindenkörper ein für alle Mal fallen zu lassen; wir behalten uns vor, bei nächster Gelegenheit einige Vorschläge zur rationellen Benennung dieser Körper zu machen: man könnte z. B. unter der Benennung Cotone alle vom Benzophloroglucin (1-3-5-Trioxybenzophenon) sich ableitenden Verbindungen begreifen.

Bologna, im October 1893.

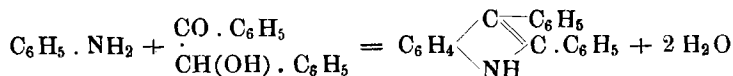
#### 504. Francis R. Japp und T. S. Murray:

##### Ueber $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindole.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. November.)

Wir haben gefunden, dass, wenn man Benzoïn mit überschüssigem Anilin und etwas Chlorzink bis zum Siedepunkt des Gemisches kurze Zeit erhitzt,  $\alpha$ - $\beta$ -Diphenylindol sich nach der Gleichung



bildet. Das Product wurde durch Kochen mit Salzsäure vom überschüssigen Anilin und Chlorzink befreit, unter vermindertem Druck