

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.

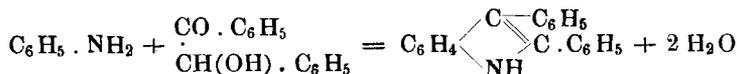
504. Francis R. Japp und T. S. Murray:

Ueber α - β -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, α - β -Diphenylindol sich nach der Gleichung



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

destillirt und durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Lignoïn gereinigt. Die Verbindung stimmte in ihren Eigenschaften mit E. Fischer's Diphenylindol¹⁾ überein, wozu auch der Stickstoffgehalt genau passte.

Unter Anwendung anderer primärer aromatischer Amine haben wir auf diesem Wege die entsprechenden Verbindungen, α - β -Diphenyl-*o*-toluindol, α - β -Diphenyl-*p*-toluindol, α - β -Diphenyl- α -naphtindol und α - β -Diphenyl- β -naphtindol dargestellt. Alle diese Substanzen wurden analysirt.

Die Untersuchung war bis zu diesem Punkt vorgeschritten, als eine Abhandlung von Bischler und Fireman erschien²⁾, worin sämtliche obige Verbindungen, mit Ausnahme des α - β -Diphenyl- α -naphtindols, beschrieben wurden. Die Darstellungsmethode war jedoch eine andere. Durch Einwirkung von Desylbromid auf ein aromatisches Amin in der Kälte erhielten sie ein Desylanilid, z. B.



welches, nach ihrer Angabe, durch Kochen mit einem aromatischen Amin in ein Indol verwandelt wurde.

Es fiel uns sogleich auf, dass die Schmelzpunkte dieser, als neu beschriebenen Desylanilide mit denjenigen einer längst bekannten und den Desylaniliden zum mindesten nahe verwandten Reihe von Verbindungen fast genau übereinstimmten. Voigt³⁾ hatte nämlich durch Erhitzen von Benzöin mit Anilin eine Verbindung dargestellt, welche er zuerst als ein »Benzöinanilid« (Desylanilid) ansprach, später jedoch und unserer Ansicht nach ohne zwingenden Grund als ein Anilbenzöin,



formulirte. Bei Anwendung von *p*-Toluidin und β -Naphtylamin erhielt er ähnliche Verbindungen. Folgende Zusammenstellung giebt die beiden Reihen mit den ihnen zugeschriebenen Schmelzpunkten.

Voigt		Bischler und Fireman	
	Schmp.		Schmp.
Anilbenzöin	99 ⁰	Desylanilid	97—93 ⁰
Acetylanilbenzöin	153 ⁰	Acetyl-desylanilid	155 ⁰
<i>p</i> -Tolilbenzöin	144 ⁰	Desyl- <i>p</i> -toluid	145 ⁰
β -Naphtilbenzöin	130 ⁰	Desyl- β -naphtalid	131—132 ⁰

Wir bereiteten deshalb das Anilbenzöin nach Voigt und das Desylanilid nach Bischler und Fireman und konnten die vollständige Identität der beiden Präparate feststellen. Beide schmolzen an demselben Thermometer gleichzeitig bei 98—99⁰. Die beiden Reihen sind also identisch.

1) Ann. d. Chem. 236, 136.

2) Diese Berichte 26, 1336.

3) Journ. f. prakt. Chem. (II) 31, 544; 34, 2.

Nach der Bildungsweise aus Desylbromid und Aminen besitzen diese Verbindungen sicher die von Bischler und Fireman ihnen zugeschriebene Constitution als Desylanilide.

Da die Voigt'sche Darstellungsmethode die einfachste ist, haben wir die so erhaltene Substanz für weitere Versuche benutzt.

Eine Portion nach dieser Methode dargestelltes, ganz reines Desylanilid wurde nach Bischler und Fireman mit dem vierfachen Gewicht Anilin zwei Stunden lang gekocht, um es in Diphenylindol zu überführen. Wir erhielten jedoch das Desylanilid grösstentheils unverändert zurück und es hatte sich keine Spur des Indols gebildet, was durch das Ausbleiben der intensiv blaugrünen Färbung, welche, wie wir gefunden haben, die Lösung der Diphenylindole in concentrirter Schwefelsäure auf Zusatz von etwas festem Natriumnitrit giebt, leicht bewiesen werden konnte.

Da wir jedoch bei einem anderen Versuch Bischler und Fireman's Angabe, dass Desylbromid beim Kochen mit überschüssigem *o*-Toluidin das Diphenyl-*o*-toluindol liefere, bestätigt fanden, so dachten wir an die Möglichkeit, dass hier die Bromwasserstoffsäure die Condensation des zuerst gebildeten Desyl-*o*-toluids zum betreffenden Indol befördere. Wir wiederholten deshalb den Versuch mit Desylanilid und Anilin, setzten aber vor dem Erhitzen etwas salzsaures Anilin (was ähnlich wie das bromwasserstoffsäure Anilin wirken sollte) hinzu. Unter diesen abgeänderten Bedingungen bildete sich nun glatt unter Wasserabspaltung Diphenylindol.

Wir können deshalb die Vermuthung nicht unterdrücken, dass Bischler und Fireman bei ihrem Versuche ein Desylanilid angewandten, welches von anhaftendem bromwasserstoffsäurem Anilin nicht ganz befreit worden war, und dass die Bromwasserstoffsäure die Condensation bewerkstelligte, welche diese Forscher dem Amin allein zuschrieben.

Es war nun ein Naheliegendes, die Wirkung von einem Gemisch von Anilin und salzsaurem Anilin auf Benzoin selbst zu untersuchen. Hier könnte sich zuerst das Voigt'sche Desylanilid bilden, welches sich dann weiter zu Diphenylindol condensiren würde. In der That lieferte ein Gemisch von Benzoin mit 3 Mol. Anilin und 1 Mol. salzsaurem Anilin nach zweistündigem Kochen ein dem Benzoin fast gleiches Gewicht an Diphenylindol. Die Reactionsmasse wurde mit Aether und verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt und die nach Verdunstung des Aethers zurückbleibende Substanz durch Destillation unter vermindertem Druck und Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin gereinigt. Die Ausbeute ist bedeutend besser als bei der Chlorzink-Methode, da bei letzterer etwas Verharzung eintritt. Sämmtliche oben erwähnten Diphenylindole wurden nach dieser neuen Methode, unter Anwendung des betreffendenamins und seines

Hydrochlorats, dargestellt. Nur beim α - β -Diphenyl- β -naphtindol ist die Methode nicht zu empfehlen, da sich hier, wie Bischler und Fireman bei ihrer Darstellungsmethode ebenfalls beobachteten, β -Dinaphtylamin so leicht bildet. In diesem Fall aber leistet die Chlorzink-Methode gute Dienste und liefert ein leicht zu reinigendes Product. Die nach der neuen Methode dargestellten Indole stimmten in ihren Eigenschaften mit den nach der Chlorzink-Methode erhaltenen, ebenso mit den Indolen von Bischler und Fireman überein, ausser dass wir nach allen drei Methoden ein α - β -Diphenyl-*o*-toluindol erhielten, welches bei 135—136° schmolz, während die genannten Chemiker den Schmelzpunkt zu 128° angeben. α - β -Diphenyl- α -naphtindol, welches von Bischler und Firemann nicht dargestellt wurde, bildet aus Ligroin krystallisirt, feine, farblose, bei 141° schmelzende Nadeln.

Wir wollen ferner erwähnen, dass alle diese Diphenylindole sich aus einer Acetonlösung mit einem Mol. Krystallaceton ausscheiden. Bei einigen ist das Krystallaceton ziemlich locker gebunden; das α - β -Diphenyl- α -naphtindol dagegen liefert eine Acetonverbindung, welche fast ganz luftbeständig ist; ferner bildet dieses Indol Verbindungen mit je einem Mol. Aethylmethylketon und Diäthylketon. Unseres Wissens ist die Bildung von derartigen, Krystallketon enthaltenden Verbindungen neu.

Aus dem uns soeben zugekommenen Heft 15 der Berichte, Refe-
rate S. 699, ersehen wir, das Lachowicz durch Einwirkung von
salzsaurem Anilin resp. *p*-Toluidin auf Benzoin bei 160° (also bei einer
niedrigeren als der von uns angewandten Temperatur) Condensations-
producte von Benzoin mit 2 Mol. Amin erhalten hat. Es könnten
dies die Producte sein, welche Bischler und Fireman¹⁾ bei ihrer
Darstellung der Indole als intermediär gebildet annehmen.

Wir gedenken obige Resultate nebst den analytischen Belegen
an anderem Orte ausführlicher mitzutheilen.

University of Aberdeen, 30. October 1893.

505. Fr. Weiss: Ueber Anhydrohippursäureester.

(Eingegangen am 2. November.)

Vor einigen Monaten habe ich über eine eigenartige Kondensation von Estern der Benzoylverbindungen von α -Amidosäuren in einer vorläufigen Mittheilung²⁾ berichtet.

Es wurde gezeigt, dass der Hippursäurephenylester, $C_{15}H_{13}NO_3$, bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung in

¹⁾ Diese Berichte 26, 1340.

²⁾ Diese Berichte 26, 1699.