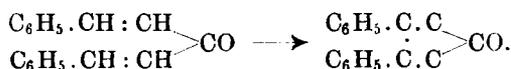


173. D. Vorländer und Heinrich von Liebig: Ueberführung des Dibenzalacetons in Derivate des Diphenylcyclopentans.

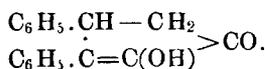
[Mittheilung aus dem Chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

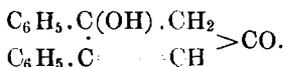
Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Dibenzalaceton¹⁾ haben Vorländer und M. Schroedter verschiedene Substanzen erhalten, von denen besonders das Ketoenol $C_{17}H_{14}O_2$ eingehender beschrieben wurde. Da das Ketoenol beim Kochen mit Kalilauge in Desoxybenzoïn und in einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{14}$ von der Zusammensetzung des 7-Methylstilbens übergang, so war anzunehmen, dass die beiden β -Kohlenstoffatome des Dibenzalacetons sich bei der merkwürdigen Reaction miteinander vereinigt haben:



Es ist uns jetzt der Nachweis gelungen, dass diese Auffassung zutreffend ist. Das Ketoenol liefert bei gemässigter Oxydation mit Chromsäure oder mit Permanganat ein Keton und eine Ketonsäure. Das Keton erwies sich als Benzil; die Säure wurde als Desylessigsäure charakterisirt, welche beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Desoxybenzoïn, Acetophenon, Benzoëssäure und Oxalsäure zerfällt. Die Eigenschaften des Ketoenols als schwache Säure, die Fähigkeit zur Bildung einer Monobenzalverbindung, sowie die Beziehungen zum Benzil und der Desylessigsäure veranschaulichen wir durch folgende Formel:



Die Verbindung ist demnach isomer mit dem von Japp²⁾ und seinen Mitarbeitern untersuchten Anhydracetonbenzil, welchem die sauren Eigenschaften fehlen, wie die Formel zeigt³⁾:



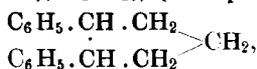
Beide Verbindungen, das Ketoenol aus Dibenzalaceton und das Anhydracetonbenzil sind als Derivate desselben ringförmigen Kohlen-

¹⁾ Diese Berichte 36, 1490 [1903].

²⁾ Diese Berichte 18, 179 [1885]; Chem. Centralbl. 1887, I, 386; 1896, II, 171.

³⁾ Diese Berichte 34, 1632 [1901].

wasserstoffes anzusprechen. Wir haben dies auch dadurch festgestellt, dass beide durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure in das gleiche Diphenylcyclopentan¹⁾, $C_{17}H_{16}$, (Schmp. 47°),



übergeführt wurden.

Der als 7-Methylstilben bezeichnete Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{14}$, der aus der Spaltung des Ketoenols mit concentrirter Kalilauge hervorgeht²⁾, ist von Klages³⁾ und vor kurzem auch von Hell⁴⁾ in anderer Weise dargestellt worden. Wir zweifeln nicht, dass unser Kohlenwasserstoff, $C_{15}H_{14}$, und das Dibromid, $C_{15}H_{14}Br_2$, identisch sind mit den entsprechenden Verbindungen aus Desoxybenzoin und Methylmagnesiumjodid bezw. aus Acetophenon und Benzylmagnesiumchlorid, obgleich geringe Abweichungen in den Schmelzpunktsangaben bestehen; Schmelzpunkt des Kohlenwasserstoffes 81°, bezw. 82—83°; Schmelzpunkt des Dibromids 127° unter Zersetzung bezw. 134—135°.

174. D. Vorländer und O. Apelt: Darstellung von Indol aus Indoxyl.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 14. März 1904.)

Das Indol ist trotz der interessanten Synthesen, welche im Laufe der Jahre bekannt geworden sind, noch immer ein recht schwer zugänglicher Körper. Wir möchten daher die Aufmerksamkeit darauf lenken, dass man Indol mit guter Ausbeute durch Reduction von Indoxylsäure oder von Indoxyl in alkalischer Lösung darstellen kann. Das Hydroxyl des Indoxyls wird bei der Reduction durch Wasserstoff ersetzt. Dieser Weg schliesst sich an die zuerst von A. von Baeyer aufgefundene Darstellungsmethode des Indols durch Zinkstaubdestillation⁵⁾ an, vermeidet jedoch die durch hohe Temperatur bedingte Zersetzung des Indoxyls.

Wir erhitzen eine Lösung von 10 g Indoxylsäure-Natronschmelze⁶⁾ in 100 ccm Wasser unter Luftabschluss zum Sieden, um die Indoxyl-

¹⁾ Japp, Burton und Lander, loc. cit.

²⁾ Diese Berichte 36, 1495 [1903]. ³⁾ Diese Berichte 35, 2648 [1902].

⁴⁾ Diese Berichte 37, 458 [1904].

⁵⁾ Ann. d. Chem., Suppl. 7, 56 [1871].

⁶⁾ Vergl. diese Berichte 35, 1702 [1902].