

Wir haben diese letzteren Versuche Lubavin's mit synthetischem Chinolin wiederholt, sind jedoch dabei zu einem sehr schön krystallisirenden Derivat des Chinolins gelangt.

Die Chinolinsulfosäure wurde nach der Methode Lubavin's dargestellt, der grösste Theil derselben krystallisirt aus der schwefelsauren Lösung bereits beim Verdünnen mit dem 3—4fachen Volumen Wasser aus, der Rest wurde vermittelst des Barytsalzes gewonnen.

Beim Schmelzen dieser so gewonnenen Sulfosäure, die in ihren Eigenschaften vollständig mit Lubavin's Sulfosäure übereinstimmte, mit dem 2—3fachen Gewicht Aetznatron färbt sich die Masse gelblich grün; wenn man stärker erhitzt, treten Chinolindämpfe auf.

Wird dann die Schmelze in Wasser gelöst und vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, so tritt ein Punkt ein, wobei sich die Lösung trübt und nach kurzem Stehen lange Nadeln abscheidet. Diese Substanz löst sich sowohl in Säuren, wie in Alkalien, riecht im unreinen Zustande deutlich nach Safran. Sie destillirt unzersetzt und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in zolllangen, farblosen, dünnen Nadeln. Aus verdünntem Alkohol wurden mehrere Zoll lange Prismen erhalten. Im reinen Zustande besitzt die Substanz einen mehr phenolartigen Geruch. Der Schmelzpunkt der sublimirten Substanz lag scharf bei 75—76°. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, die keinen Zweifel lassen, dass der Körper als Oxychinolin zu betrachten ist.

Dieses Oxychinolin ist trotz des etwas abweichenden Schmelzpunktes höchst wahrscheinlich identisch mit Chinophenol, welches letztere Weidel (Monatshefte der Wiener Akademie) im vorigen Jahre aus Sulfocinchoninsäure erhalten hat.

Die Ausbeute an Oxychinolin aus Chinolinmonosulfosäure ist eine vortreffliche. Wir beabsichtigen noch einige Abkömmlinge dieses Körpers behufs Feststellung der Identität mit Weidel's Chinophenol darzustellen.

## 90. Henry M. Rau: Ueber Benzolon und Benzostilbin.

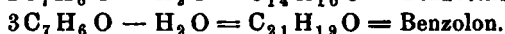
(Mittheil. aus dem chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch. München.)

(Eingegangen am 3. März.)

Im Jahre 1842 erhielt Rochleder<sup>1)</sup> beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali zwei stickstofffreie Körper, die er „Benzolon“ und „Benzostilbin“ nannte. Rochleder stellte für diese Körper die Formeln  $C_{22}H_{16}O_2$  und  $C_{31}H_{22}O_2$  auf. Kekulé meint

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 41, 93.

in seinem Lehrbuche (Chemie der Benzolderivate II Thl., S. 94), dass diese beiden Körper durch Austritt von Wasser aus Benzaldehyd resp. dem isomeren Benzoin entstehen könnten, nach folgenden Formeln:



Auf Veranlassung von Dr. Otto Fischer habe ich die Versuche Rochleder's wiederholt, um die Natur dieser Körper aufzuklären.

Das Benzolon und Benzostilbin weichen in ihren Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Sublimationsfähigkeit u. s. w. so wenig von einander ab, dass die Vermuthung nahe lag, Rochleder habe nur ein und denselben Körper im verschiedenen Grade der Reinheit unter Händen gehabt. Seine Analysen geben im Mittel den Kohlenstoffgehalt des Benzostilbins zu 86.5 pCt., den des Benzolons zu 83.5 pCt.

Bei Wiederholung der Versuche Rochleder's, unter Einhaltung derselben Bedingungen, wie sie Rochleder angiebt, wurde ein Produkt erhalten, das in seinen Eigenschaften nicht wesentlich vom Benzolon oder Benzostilbin abwich. Es war krystallinisch, in Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol schwer, in kaltem Alkohol fast unlöslich, der Schmelzpunkt wurde zuerst bei  $252^\circ$  gefunden, durch Umkrystallisiren erhöhte er sich um mehrere Grade. Nach einmaliger Sublimation lag der Schmelzpunkt bei  $266^\circ$ . Dieser so erhaltene Körper war jedoch stickstoffhaltig, wie die Cyanprobe ergab, und erwies sich in allen seinen Eigenschaften als identisch mit Lophin. Eine Stickstoffbestimmung ergab genau die für Lophin erforderlichen Werthe.

Der Kohlenstoffgehalt des Lophins berechnet sich zu 84.57 pCt., er ist also ungefähr das Mittel der von Rochleder für seine beiden Körper gefundenen Zahlen.

Ein zweiter Versuch, wo die Schmelztemperatur fast bis zur Verkohlung getrieben wurde, ergab ebenfalls als Hauptprodukt Lophin. Ein anderer krystallisirender Körper von den Eigenschaften der beiden Körper Rochleder's wurde nicht beobachtet.

Entgegen den Angaben Rochleder's fand ich, dass sich bei der Reaktion kein Cyankalium, wohl aber Benzoesäure bildet und dass auffallend wenig Ammoniak entweicht. Dieser letztere Umstand würde schon darauf hindeuten, dass Rochleder's Körper nicht stickstofffrei gewesen sein können und es erklärt sich das Uebersehen des Stickstoffgehaltes vielleicht durch die auffallende Beständigkeit des Lophins, welches über erhitzen Natronkalk unzersetzt destillirt (vergleiche auch E. Fischer und Troschke, diese Berichte XIII, 706).

Es entsteht also beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Aetzkali wesentlich Lophin, womit auch die beiden Körper von Rochleder höchst wahrscheinlich identisch sind, und die Abänderung der

Bedingungen bewirkt nicht, dass andere isolirbare Körper entstehen, da das Lophin sich selbst bei sehr hoher Temperatur gegen Kali beständig zeigt.

Wenn man die Temperatur der Kalischmelze nicht zu hoch steigert, erhält man sogar eine ausgezeichnete Ausbeute an Lophin, wenigstens eine ebenso gute, als bei der Destillation des Hydrobenz-amids für sich entsteht.

## 91. Ad. Claus und M. Völtzkow: Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl.

[Mitgetheilt von Ad. Claus.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei Gegenwart von Alkohol oder Aether werden nach den Untersuchungen von Liebermann und Völtzkow (diese Ber. XIII, 276) aus den aromatischen Senfölen durch Einwirkung von Chloressigsäure dieselben sogenannten Senfölglycolide gebildet, die auch aus den entsprechenden Sulfurethanen erhalten werden; während bei Abwesenheit von Alkohol oder Aether die Umsetzung von Chloressigsäure mit den Senfölen in ganz anderm Sinne verläuft: Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entsteht nämlich nach Völtzkow (diese Ber. XIII, 1579) eine schwefelfreie, aber chlorhaltige Verbindung, deren Zusammensetzung bei Anwendung von Phenylsenföl,  $C_8H_5NClO$ , ist. Diesen Analysen, wie auch den Reaktionen nach — sie bildet beim Erwärmen mit Kali leicht Chlormetall und scheidet dabei Anilin ab — vermuthete ich in der aus Phenylsenföl entstandenen Substanz das Anilid der Chloressigsäure <sup>1)</sup>, und ich habe, um nähern Aufschluss über die ganze Reaktion zu erhalten, in Gemeinschaft mit Hrn. Völtzow die Einwirkung von Eisessig auf Phenylsenföl im geschlossenen Rohr näher studirt. — In der That verläuft die Reaktion nach kurzem Erhitzen auf  $160^{\circ} C.$  in der erwarteten Weise: Beim Oeffnen des Rohres entweicht Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxysulfid, und Acetanilid wird nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein (Schmelzpunkt  $113^{\circ} C.$ ) in reichlicher Menge erhalten. — An und für sich hat diese Zerlegung des Senföls unter der Einwirkung von Essigsäuren in ein

<sup>1)</sup> Dieselbe Vermuthung hat, wie ich nachträglich erfahre, auch bereits Hr. Liebermann, namentlich gestützt auf den gleichen Schmelzpunkt dieser Substanz mit dem Chloracetanilid von P. J. Meyer (diese Berichte VIII, 1158) und von Cech (diese Berichte X, 1876) privatim ausgesprochen, wegen des Abgangs des Hrn. Völtzkow von Berlin kam aber die Untersuchung dieser beiläufig beobachteten Reaktion nicht zum endgültigen Abschluss.