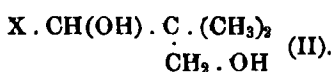




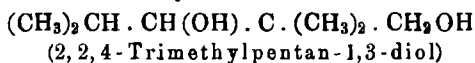
80°) aus Cholesterylchlorid und Natriumalkoholat, endlich 7. Cholesterilen (Harz, Schmp. 68°) aus Cholesterin und Jodwasserstoff. — Verff. haben bei der Untersuchung dieser Körper Folgendes gefunden: Von den 3 Cholesterilinen entsteht bei der genannten Reaction *b*- nur spureiweise, *a*- in sehr geringer Menge und als Hauptproduct *c*-Cholesterilin; letzteres hat kryoskopischer Bestimmung (in Naphtalin) zufolge die Formel  $(C_{27}H_{42})_2$ . *c*- und *a*-Cholesterilin werden durch Schwefelsäure nicht bloß aus Cholesterin, sondern auch aus dem weiter unten beschriebenen Cholesterilen erhalten und stellen also Umwandlungsproducte des letzteren dar<sup>1)</sup>. *b*-Cholesterilin wurde nicht untersucht. *a*-Cholesteron schmilzt nach den Verff. erst bei 79.5—80° und ist dem Körper No. 6 im Verhalten völlig gleich. *b*-Cholesteron schmilzt erst bei 195° (unscharf) und ist vielleicht mit dem Cholesteryläther (s. unten) identisch. Cholesterilen No. 6 wird nur schwierig erhalten und schmilzt bei 79—80°. Verff. haben einen bequemeren Weg zur Gewinnung des krystallisirten Cholesterilens gefunden, indem sie gleiche Theile entwässertes Cholesterin und wasserfreies Kupfersulfat  $\frac{1}{4}$  Stunde auf 200° erhitzten, die Masse mit Benzol auszogen und das vom Benzol gelöste nach Verjagen des Lösungsmittels mit Alkohol mehrmals auszogen, wobei Cholesteryläther ungelöst blieb, und Cholesterylen vom Schmp. 79—80° (60—70 pCt. Ausbeute) in Lösung ging. Der Körper hat das Molekül  $C_{27}H_{42}$ , krystallisirt monoklin oder wahrscheinlicher rhombisch, und ist nach seinem Verhalten sowohl mit *a*-Cholesteron wie mit dem Cholesterilen No. 6 offenbar identisch. Der Körper enthält nicht 2, sondern nur eine Doppelbindung: er addirt glatt 1 Mol. Brom resp. Jod. Cholesteryläther,  $(C_{27}H_{42})_2O$ , bildet Nadeln, sintert bei 188°, ist gegen 195° völlig geschmolzen, löst sich fast garnicht in Alkohol, schwer in Aether, leicht in Benzol und Chloroform und liefert ein Tetrabromid,  $(C_{27}H_{42}Br_2)_2O$ , in Nadeln, welche bei 164—166° unter Zerfall schmelzen. Der Cholesteryläther bildet sich ferner aus Cholesterylchlorid und Zink (besser Zinkoxyd) bei 200° und tritt bei der Darstellung des Cholesterylchlorids (*diese Berichte* 27, Ref. 301) auf. — Die Spaltung des Cholesterylchlorids bei der Destillation liefert ausser Salzsäure einen leicht siedenden Antheil (wesentlich zwischen 110—130° übergehend), welcher der Analyse nach ein Gemisch von Octan und Octylen darstellt, und einen hochsiedenden Antheil (wesentlich zwischen 355—370°) als dickliche, violettblau fluorescirende Flüssigkeit, welche nach Analyse und kryoskopischer Bestimmung die Formel  $C_{19}H_{28}$  besitzt und 1 Mol. Brom

<sup>1)</sup> *a*-Cholesterilin soll nach Zwenger bei ca. 240° schmelzen; nach den Verff. sintert es bei 210—220° unter Gelbfärbung, wird durchsichtig bei ca. 235° und fließt im Röhrchen herab gegen 260°.





Bei der Entscheidung dieser Frage hat Verf. zunächst prüfen lassen, ob alle Aldehyde mit alkoholischem Kali Glycole liefern. Dabei ergab sich, dass die Glycolbildung nur beim Isobutyraldehyd resp. Gemengen desselben mit anderen Aldehyden erfolgt; die Ursache dürfte darin liegen, dass die Aldehyde, welche am Formyl eine Methylengruppe enthalten, nach der Lieben-Zeisel'schen Regel sich zu ungesättigten Aldehyden condensiren, während beim Isobutyraldehyd (und wahrscheinlich auch bei ähnlich constituirten Aldehyden), die unmittelbare Bildung eines ungesättigten Aldehyds nicht möglich ist, daher nur ein Aldol entsteht, das sich dann zu einem Glycol reducirt. Mit der Fossek'schen Auffassung lässt sich die Ausnahmestellung des Isobutyraldehyds dagegen schwerer erklären. — Dass die in Rede stehenden Glycole der Lieben'schen Auffassung (Formel II) entsprechen, zeigen die beiden folgenden Abhandlungen von Just und Franke; ersterer hat aus Isobutyraldehyd und Formaldehyd ein Glycol,  $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_2$  (neben Isobuttersäure) erhalten, welches die Constitution  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{OH}$  [nicht  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ] besitzt, da es sich zu Dimethylmalonsäure oxydiren lässt. Franke hat beobachtet, dass Fossek's sogen. Diisopropylglycol,  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (aus Isobutyraldehyd), bei der Oxydation Diisopropylketon,  $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , und eine Oxysäure,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$ , welche sich zu Diisopropylketon oxydiren lässt, ergibt, das sind Vorgänge, welche sich nicht mit Fossek's obiger Formel, wohl aber mit der neuen Glycolformel



vereinbaren lassen. Nachdem hiermit festgestellt ist, dass die fraglichen Glycole Fossek's Annahme entgegen eine von den Pinakonen ganz verschiedene Constitution besitzen, muss auch die von F. gewählte Bezeichnung »Pinakoline« für die aus diesen Glycolen durch Wasserabspaltung hervorgehenden Körper wegfallen; die letzteren sind, wie Franke findet (s. u.), weder Ketone noch Aldehyde, sondern dem Aethylenoxyd einigermaassen vergleichbare Oxyde. Gabriel.

**Einwirkung von alkoholischem Kali auf ein Gemenge von Formaldehyd und Isobutyraldehyd**, von A. Just (*Monatsh. Chem.* 17, 76—84). Das bei dieser Reaction (vergl. auch die vorangeh. Abhdlg.) sich bildende Glycol  $(\text{CH}_3)_2 \text{C} \cdot (\text{CH}_2 \text{OH})_2$  siedet bei 125 bis 130° [15 mm] resp. bei 206° [747 mm], krystallisirt aus Benzol in Nadeln vom Schmp. 127°, riecht schwach, schmeckt brennend, ist kygroskopisch, sehr wasserlöslich, mit Dampf flüchtig und liefert ein Diacetat  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$  vom Schmp. 108° [20 mm] resp. 212° [740 mm].



löst sich in fixem Alkali mit gelber Farbe und liefert folgende Derivate:  $C_{13}H_9O_2Na + C_2H_5OH$  (Krystalle aus Alkohol),  $C_{13}H_9Br_2O_2$  (aus Alkohol in Nadelchen vom Schmp.  $126^\circ$ ),  $C_{13}H_9O(OCH_3)$  (Oel),  $C_{13}H_9O(OCO C_6H_5)$  (Oel),  $C_{13}H_9(OH):N.NHC_6H_5$  (aus Alkohol in Prismen vom Schmp.  $155^\circ$  und  $C_{13}H_9(OH):NOH$  (aus Aether in Krystallen vom Schmp.  $133-134^\circ$ ). — F. Heiber (*diese Berichte* 24, 3685) scheint kein ganz reines *o*-Benzoylphenol in Händen gehabt zu haben.

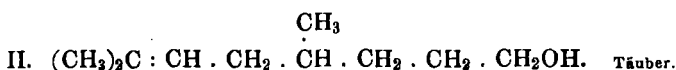
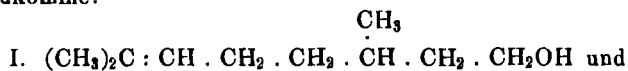
Gabriel.

Ueber einige Derivate des Triphenylsilicoprotans, von Ch. Combes (*Compt. rend.* 122, 622—624). Siliciumtetrachlorid und *p*-Bromdimethylanilin wirken in ätherischer Lösung bei Gegenwart von metallischem Natrium auf einander ein unter Bildung der Verbindung  $Si[C_6H_4N(CH_3)_2]_4$ ; dieselbe krystallisirt in feinen Nadeln, welche bei  $225^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Verwendet man an Stelle des Siliciumtetrachlorids Siliciumchloroform, so entsteht die der Lenkobase des Krystallviolets entsprechende Verbindung  $HSi[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ , die bei  $152^\circ$  schmilzt und, ebenso wie die vorige Verbindung, ein krystallisiertes Chlorhydrat liefert. Bei der Oxydation mit Brom, Chlor oder Bleisuperoxyd entstehen die gewöhnlichen Rosanilviolets. Es findet also hier eine Zerstörung des Moleküls statt unter intermediärer Bildung von Dimethylanilin, welches dann weiter zu Methylviolet oxydirt wird. Verwendet man aber ein gelinderes Oxydationsmittel, wie z. B. Quecksilbernitrat, so erhält man, neben einem in Aether unlöslichen Körper, ein ätherlösliches Product, welches die der Base des Krystallviolets entsprechende, und durch die Formel  $(OH).Si(C_6H_4N(CH_3)_2)_3$  wiedergegebene Zusammensetzung besitzt. Diese Verbindung ist, ebenso wie ihre Salze, wider Erwarten farblos. Es soll deshalb untersucht werden, ob wirklich eine dem Krystallviolet analog oder eine anders constituirte Verbindung vorliegt. Täuber.

Ueber das russische Anisöl, von G. Boucharlat und Tardy (*Compt. rend.* 122, 624—626). Schon kürzlich (*diese Berichte* 29, Ref. 178) wurden die vorläufigen Resultate einer Untersuchung über das russische Anisöl mitgetheilt. Die Untersuchung ist fortgesetzt worden, und ihre Ergebnisse werden dahin zusammengefasst: Das russische Anisöl des Handels enthält sehr beträchtliche Mengen Anethol, und sehr geringe Quantitäten von Anisaldehyd, Anisylketon  $C_{20}H_{10}O_4$ , Anissäure, Anisylcampher oder Fenchon  $C_{20}H_{16}O_2$ , verschiedene Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{30}H_{24}$  und endlich theerige Substanzen. Alle diese letzteren Substanzen machen zusammen höchstens den zwanzigsten Theil des Anethols aus. Täuber.

Constitution des Rhodinols, von Ph. Barbier und L. Bouveault (*Compt. rend.* 122, 673—675). Bei der Oxydation des reinen Rhodinols mit Chromsäuregemisch erhält man folgende Pro-

ducte: 1. Rhodinal, einen Aldehyd von der Formel  $C_{10}H_{18}O$ , der unter 10 mm Druck bei  $90^{\circ}$  siedet und einen pfefferminzartigen Geruch besitzt. 2. Rhodinsäure,  $C_{10}H_{18}O_2$ , welche unter 10 mm Druck bei  $147^{\circ}$  siedet und 1 Mol. Brom zu fixiren vermag. Dieselbe Säure ist früher bereits von den Verff. erhalten und ihr irrthümlich die Formel  $C_{10}H_{16}O_2$  zuertheilt worden. Sie liefert ein bei  $92^{\circ}$  schmelzendes *p*-Toluid. 3. Rhodinsäurerhodinolester,  $C_{20}H_{36}O_2$ , ein unter 10 mm Druck bei  $190^{\circ}$  siedendes Oel von unangenehmem Geruch. Daneben entstehen als Producte weitergehender Oxydation: Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure, welche früher irrthümlicher Weise von den Verff. für  $\alpha$ -Methyladipinsäure gehalten wurde. Das aus Rosen gewonnene Rhodinol lieferte die gleichen Oxydationsproducte, wodurch die Identität der beiden Alkohole,  $C_{10}H_{20}O$  aus Rosenöl einerseits und aus Pelargoniumöl andererseits bewiesen ist. Aus den angeführten Beobachtungen folgt, dass das Rhodinol ein primärer Alkohol mit offener Kette ist, und dass es eine doppelte Bindung besitzt. Die Entstehung von Aceton und  $\beta$ -Methyladipinsäure bei weitgehender Oxydation führt zu der Anschauung, dass dem Rhodinol eine der beiden folgenden Formeln zukomme:



Ueber die beiden isomeren Chloride der *o*-Sulfobenzoësäure, von Ira Remsen (*Amer. Chem. Journ.* 17, 309—311). Als Hauptergebnisse der unten folgenden drei Abhandlungen werden bezeichnet, dass aus der Einwirkung des Anilins auf das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure zwei verschiedene Producte von der Formel  $C_{19}H_{16}N_2SO_2$  entstehen, deren eines bei  $196^{\circ}$  schmilzt, während das andere nicht geschmolzen werden kann. Die beiden Verbindungen entsprechen zwei isomeren Chloriden, einem bei  $76^{\circ}$  schmelzenden von Remsen und Dohme (*diese Berichte* 22, Ref. 662) beschriebenen und einem öligen, welches aber, wie später gezeigt wird, ebenfalls krystallisirbar ist und dann bei  $21.5$ — $22.5^{\circ}$  schmilzt. Schertel.

I. Einwirkung des Anilins und der Toluidine auf *o*-Sulfobenzoësäure und das Chlorid derselben, von Ira Remsen und C. E. Coates jr. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 311—330). Das neutrale Anilinsalz der *o*-Sulfobenzoësäure, in dicken bei  $185^{\circ}$  schmelzenden Prismen krystallisirend, verliert beim Kochen mit Wasser Anilin und verwandelt sich in das saure Salz, welches weisse bei  $108^{\circ}$  unter Wasserverlust theilweise schmelzende Nadeln bildet. Auch das saure Salz giebt beim Kochen seiner Lösung noch Anilin ab. Wird das neutrale Salz längere Zeit auf etwa  $200^{\circ}$  erhitzt, so destilliren Anilin

und Wasser ab; nach längerem Erhitzen auf 260 — 270° bleibt eine gummiartige umkrystallisirbare Masse als Rückstand, welche nicht weiter untersucht wurde. Die Toluidinsalze der Sulfosäure, deren kurze Beschreibung gleichfalls gegeben wird, verhalten sich ähnlich.

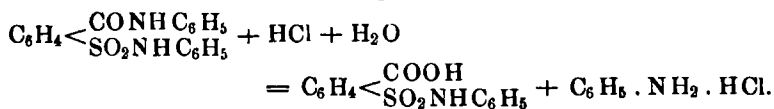
**Einwirkung von Anilin auf das Chlorid der *o*-Sulfobenzoësäure.** Schmelzbares Anilid. Zu einer Emulsion von überschüssigem Anilin in einer beträchtlichen Menge kalten Wassers trägt man das Säurechlorid in Antheilen ein und schüttelt bisweilen. Man lässt über Nacht stehen, giesst dann die überstehende Lösung ab, kocht den Rückstand einige Minuten mit verdünnter Salzsäure, filtrirt und versetzt die abgekühlte, ziemlich concentrirte Lösung mit Salzsäure. Der flockige weisse Niederschlag wird filtrirt und in Alkohol gelöst, mit Thierkohle behandelt und aus der heissen Flüssigkeit krystallisirt. Man erhält leichte Nadeln, die ziemlich scharf bei 196° schmelzen und die Zusammensetzung  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \cdot NHC_6H_5 \\ SO_2 \cdot NHC_6H_5 \end{array} \right.$  besitzen. Manchmal ist die Verbindung vermischt mit geringen Mengen des nicht schmelzenden Anilides und kann davon durch Kochen mit Aether getrennt werden. — Unschmelzbares Anilid. Zu einer abgewogenen Menge Anilin in einer grossen trockenen Probirröhre giebt man unter häufigem Schütteln langsam soviel Chlorid, dass auf 1 Mol. desselben etwas mehr als 2 Mol. Anilin treffen. Es erfolgt sofort eine heftige Reaction, bei welcher Salzsäure frei wird. Man erwärmt die Masse, sobald sie halb fest geworden, vorsichtig, bis Salzsäure nicht mehr entweicht, giesst sie auf kaltes Porzellan, löst in Alkohol, reinigt mit Thierkohle und lässt aus heisser Lösung krystallisiren. Die ersten aus Nadeln bestehenden Krystalle werden abfiltrirt; aus dem eingeeengten Filtrate scheidet sich das Anilid aus. Dasselbe wird in verdünnter heisser Natronlauge gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure gefällt und nochmals aus Alkohol krystallisirt. Die orthorhombischen Krystalle enthalten Alkohol, welchen sie durch mehrstündiges Erhitzen auf 130° verlieren. Bei 270° beginnen sie unter Zersetzung zu schmelzen. Die Analyse führt zu der Formel des vorher beschriebenen Anilides. Beide Isomere werden von Alkalien und Alkalicarbonaten gelöst und durch Säuren unverändert wieder gefällt. Anil der Orthosulfobenzoësäure,  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO \\ SO_2 \end{array} \right\rangle N C_6H_5$ . Dasselbe wird in gleicher Weise wie das unschmelzbare Anilid erhalten, wenn man auf 1 Mol. Anilin 1 Mol. Chlorid anwendet. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in langen flachen Nadeln, welche bei 190.5° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol und heissem Aether. In Alkalien erscheint es unlöslich; durch fortgesetztes Kochen wird es jedoch von denselben gelöst und durch Säuren aus



denselben als Oel gefällt, welches zu körnigen Krystallen der Anilensäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \text{SO}_2 \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$  erstarrt. Dieselbe schmilzt bei  $173^\circ$  und giebt bei  $200^\circ$  wieder Anil. Das Bariumsalz konnte nicht in guten Krystallen erhalten werden. — Orthosulfobenzoparatolil bildet Bündel feiner, vollkommen weisser Nadeln, die scharf bei  $195.5^\circ$  schmelzen. Der Schmelzpunkt der Tolilsäure liegt bei  $155^\circ$ . — Orthosulfobenzoparatoluid: Durchsichtige, in Aether unlösliche Würfel, nicht ohne Zersetzung schmelzbar. — Orthosulfobenzometatolil: Farblose Nadeln, Schmp.  $147.5^\circ$ . Das Metatoluid tritt in kurzen prismatischen Krystallen auf, die bei  $250^\circ$  nicht schmelzen. Orthosulfobenzoothotolil: Dicke Nadeln oder Tafeln vom Schmp.  $172-175^\circ$ . Die dem unschmelzbaren Anilide entsprechenden Toluide gleichen dem ersteren in dem ganzen Verhalten; die dem schmelzbaren analogen scheinen zu existiren, wurden aber nicht untersucht.

Schertel.

Weitere Untersuchung der Einwirkung des Anilins auf die Chloride der Orthosulfobenzoesäure. II., von I. Remsen und E. P. Kohler (*Amer. Chem. Journ.* 17, 330—347). Wird das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf saures orthosulfobenzoesäures Kalium mit Wasser so lange gewaschen, bis es völlig frei von Phosphorsäure ist, so bleibt es als farbloses Oel zurück. In dünner Schicht unter Wasser verwandelt es sich in ein Netzwerk von Krystallen, welche in einer öligen Masse eingebettet sind. Die Krystalle, mit Wasser und wenig Aether gewaschen, schmelzen bei  $76^\circ$  und sind das von Remsen und Dohme beschriebene Orthosulfobenzoylchlorid. Die Mischung des festen und öligen Chlorides liefert mit in Wasser suspendirtem Anilin schmelzbares und unschmelzbares Anilid, mit trockenem Anilin nur das unschmelzbare und das Anil. Das reine krystallisirte Chlorid giebt mit Anilin in Gegenwart von Wasser nur schmelzbares Anilid (98 pCt. der theoretischen Ausbeute); trockenes krystallisirtes Chlorid und trockenes Anilin bilden nur Anil und Anilinchlorhydrat. Aus der Einwirkung von Anilin auf möglichst reines flüssiges Chlorid gehen beide Anilide hervor. — In ausführlicher Weise wird dann gezeigt, dass Orthosulfobenzanil in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Benzoylsulfonide gleicht. Von den beiden Aniliden wird das unzersetzt schmelzbare von verdünnter Salzsäure beim Kochen gelöst und nach der Gleichung:



zersetzt. Durch Kochen mit verdünntem Alkali erfährt es dieselbe Spaltung, durch conc. Alkali wird es in der Wärme in Orthosulfobenz-

benzoësäure verwandelt. Das unschmelzbare Anilid wird von Salzsäure zwar gelöst, aber selbst dann, als es mit conc. Säure im geschlossenen Rohre 10 Stunden über 360° erwärmt worden war, krystallisirte es unverändert wieder aus. Auch nach anhaltendem Kochen in starker wässriger oder alkoholischer Kalilauge wird es durch Säuren unverändert aus der Lösung gefällt. Aus der Lösung in rauchender Salpetersäure wird es durch Wasser unzersetzt abgeschieden. Von kochendem Benzoylchlorid wird es gelöst; dabei entsteht Benzanilid. Das andere Reactionsproduct, welches nicht isolirt werden konnte, giebt mit Anilin wieder das nicht schmelzende Anilid.

Schertel.

Trennung der beiden Chloride der Orthosulfobenzoësäure. III., von Ira Remsen u. A. P. Saunders (*Amer. Chem. Journ.* 17, 347—368). Die beiden Chloride werden von kaltem Petroläther in der Kälte wenig, von warmem reichlicher gelöst. Um reine Krystalle zu erhalten, kühlt man die Lösung auf 0° ab und lässt sie dann verdunsten, zu kalter Jahreszeit im Freien, oder indem man über die Oberfläche der durch eine Kältemischung gekühlten Lösung einen Luftstrom streichen lässt. Bleibt die Temperatur auf 0° oder darunter, so erhält man gute Krystalle. Das bei höherer Temperatur schmelzende Chlorid bildet quadratische hohle Krystalle, das leichter schmelzende erscheint in zarten, weissen, glänzenden Nadeln, welche zu Gruppen vereinigt sind und bisweilen drei bis vier Centimeter lang sind. Diese schmelzen bei 21.5—22.5°. Das höher schmelzende Chlorid lässt sich sehr rein gewinnen, wenn man zu der Lösung der Chloride in Chloroform concentrirtes wässriges Ammoniak fügt, etwa eine Minute lang schüttelt, dann die Chloroformlösung verdunsten lässt. Das ölige Chlorid wird durch Ammoniak in eine in Wasser lösliche Substanz übergeführt. — Durch kaltes oder heisses Wasser werden beide Chloride in dieselbe Sulfobenzoësäure verwandelt. Beim Erwärmen mit verdünntem Ammoniak geben beide Chloride Saccharin. Dasselbe entsteht auch, wenn trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung des festen Chlorides geleitet wird, während aus dem öligen Chloride angeblich ein Derivat der Säure  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CN} \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$  entsteht.

Phenol liefert mit dem festen Chlorid den Diphenyläther  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{OC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  (Schmp. 117.5—118.5°), mit dem öligen verschiedene nicht näher untersuchte Producte. — Lässt man auf die gemischten Chloride in der Kälte Benzol und Aluminiumchlorid einwirken, so erhält man vermuthlich als einziges Product wohl ausgebildete, bei 96—97° schmelzende Krystalle des Orthobenzoylbenzosulfonchlorids  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{Cl} \end{matrix}$ . Dasselbe wird bei längerem Stehen an der Luft

oder durch Kochen mit Wasser in die entsprechende Säure verwandelt. Das Kaliumsalz derselben krystallisirt gut mit 1 Mol. Wasser; durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd liefert es benzoësaures und benzo-sulfonsaures Kalium. Der Aethylester der Säure ist wenig beständig, er spaltet leicht die freie Säure ab. Durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid entsteht nicht ein Amid, sondern ein Lactim  $C_{13}H_9SO_2N$ , welches in flachen weissen Tafeln krystallisirt und bei  $163^\circ$  schmilzt. Das Anilid der Säure tritt in flachen bei  $143-145^\circ$  schmelzenden Nadeln auf. — Wirkt Benzol in Gegenwart von Chloraluminium auf das Chlorid der Orthobenzoylbenzosulfonsäure oder auf die beiden Chloride der Orthosulfobenzoësäure unter Erwärmung ein, so erhält man den bereits erwähnten Diphenyläther der letzteren Säure. Derselbe Ester entsteht unter gleichen Umständen aus dem reinen festen Chloride allein, während das ölige Chlorid hauptsächlich theerige Producte und nur kleine Mengen einer krystallischen bei  $161-162^\circ$  krystallisirenden Substanz liefert, in welcher Verff. nach der Analyse eine mit dem Diphenylester isomere Verbindung

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown SO_2 \end{array} O$  vermuthen. Doch hat sich aus den vorliegenden drei Arbeiten noch kein Beweis dafür ergeben, dass dem öligen Chloride die Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CCl_2 \\ \diagdown SO_2 \end{array} O$  zukomme. Schertel.

Ueber die Isocampholsäure, von M. Guerbet (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 769—775). Verf. hat eine Reihe von Salzen und Aethern der früher (*diese Berichte* 27, Ref. 667) beschriebenen Isocampholsäure untersucht. Isocampholsaures Ammonium,  $C_{10}H_{17}(NH_4)O_2$  bildet blättrige, perlmutterglänzende weisse ausserordentlich zerfliessliche Krystalle, welche bei  $200^\circ$  in das Amid übergehen. Isocampholsaures Kalium,  $C_{10}H_{17}KO_2$  farblose Nadeln; das Natriumsalz bildet sehr zerfliessliche ebenfalls farblose Nadeln.  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ca$  erscheint in langen Nadeln, welche in kaltem Wasser löslicher sind als in warmem.  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Sr$  krystallisirt aus 80 procentigem Weingeist in kleinen Prismen. —  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$  scheidet sich aus alkoholischer (80 proc.) Lösung in farblosen Nadeln aus. —  $(C_{10}H_{17}O_2)_2Mg$  weisses in der Kälte leichter als in der Wärme lösliches Pulver. Das Zinksalz ist in Wasser nicht, in Alkohol schwach löslich, aus Aether krystallisirt es in kleinen prismatischen Krystallen. Das in Alkohol und Aether leicht lösliche Kupfersalz bildet kurze durchsichtige grüne Nadeln, das Silbersalz ein weisses Pulver. Isocampholsäure wird durch blosses Erhitzen mit Alkoholen in die leicht verseifbaren Ester verwandelt. Die Aetherificirungsgeschwindigkeit ist 19.65, die Grenze der Aetherificirung 73.71. Die Isocampholsäure erscheint daher als secundäre Säure, deren  $CO_2H$  an eine  $CH$ -Gruppe

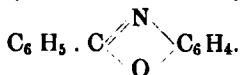
gebunden ist. Isocampholsaures Methyl ist eine ölige, nach Bananen riechende Flüssigkeit, Sdp. 216—218°; spec. Gew. bei 0° 0.9593. Isocampholsaures Aethyl, ölige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, Sdp. 228—229°; spec. Gew. 0.9477 bei 0°. Isocampholsaures Isopropyl, ölige, bei 245—246° siedende Flüssigkeit. Isocampholsaures Isobutyl siedet unter 40 mm Druck bei 150—151°; der Amylester siedet bei 167—168° unter 25 mm Druck. Alle diese Ester können bis  $-20^{\circ}$  abgekühlt werden, ohne zu erstarren. Isocampholylchlorid,  $C_{10}H_{17}OCl$ , farblose ölige Flüssigkeit von schwachem Geruche, welche unter 100 mm Druck bei 135—137° siedet. Das Amid der Isocampholsäure krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Schmp.  $116^{\circ}$ . Schertel.

Ueber die Alkohole, welche von einem rechtsdrehenden Terebenthen, dem Eukalypten, abstammen, von G. Bouchardat und Tardy (*Bull. Soc. Chim.* [3] 18, 765—769). Voiry hat aus dem Oele des Eukalyptus globulus aus dem südlichen Frankreich ein stark rechtsdrehendes Terebenthen dargestellt und die Chlorhydrate desselben untersucht. Dieser Kohlenwasserstoff hat genau dieselben Eigenschaften wie das linksdrehende Terebenthen der Fichte aus dem Lande; er siedet zwischen  $156$  und  $157^{\circ}$  und hat bei  $0^{\circ}$  das spec. Gew. 0.870, bei  $18^{\circ}$  0.865. Das Rotationsvermögen beträgt bei  $15^{\circ}$   $[\alpha]_D = +39^{\circ}$ , für das linksdrehende hat Riban  $-40^{\circ} 30'$  gefunden. — Durch Behandlung mit krystallisirbarer Ameisensäure in der Kälte und Verseifung des entstehenden Formiats wurde aus dem Terebenthen das rechtsdrehende Terpinol  $C_{10}H_{18}O$  mit allen Eigenschaften des linksdrehenden erhalten. Dasselbe krystallisirt aus ätherischer Lösung in grossen, bei  $33$ — $34^{\circ}$  schmelzenden Krystallen. Es siedet bei  $248^{\circ}$  unter Zersetzung, sein Rotationsvermögen ist  $[\alpha]_D = +88^{\circ}$ . — Erhitzt man den Kohlenwasserstoff mit Benzoësäure auf  $150^{\circ}$ , so verwandelt sich ein Theil desselben in ein rechtsdrehendes Citren, ein anderer in die Benzoësäureäther eines Dextroborneols und eines optischen Isomeren des Isoborneols oder Fencholes. Durch Verseifung dieser Aether erhält man ein rechtsdrehendes Borneol, linksdrehendes Fenchol und kleine Mengen von Camphenborneolen. Das Borneol schmilzt und siedet bei ungefähr  $213^{\circ}$ , sein Rotationsvermögen ist  $[\alpha]_D = +18^{\circ} 40'$ , dasjenige des daraus entstehenden Camphers  $+31^{\circ}$ . Durch Oxydation dieses Camphers erhält man ein Gemisch von zwei Säuren, der gewöhnlichen Camphersäure (Schmp.  $181^{\circ}$ , Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = +44^{\circ}$ ) und der Traubencampfersäure,  $C_{10}H_{16}O_4$  (Schmp.  $203$ — $204^{\circ}$ , Rotationsvermögen  $[\alpha]_D = +12^{\circ}$ . — Meistens wird bei der Einwirkung der Säuren auf die activen Terebenthene nur ein actives Borneol erhalten. Das gleichzeitig entstehende Fenchol  $C_{10}H_{14}O$  siedet bei

198—200°, schmilzt bei 45° und hat überhaupt alle Eigenschaften des aus dem linksdrehenden Terebenthen dargestellten Isoborneols. Nur ist es selbst linksdrehend  $[\alpha]_D = 10^\circ$  bis  $10^\circ, 20'$ . Es liefert einen bei 15° flüssigen, bei 0° festen Campher, welcher mit Landolphs Aniscampher oder Wallach's Fenchon identisch zu sein scheint. — Ein aus demselben Rohmaterial gewonnes inactives oder sehr wenig actives Terebenthen besitzt mit dem activen identische chemische Eigenschaften, ein Traubenborneol, einen inactiven Campher und eine bei 203—204° schmelzende Camphorsäure, deren Anhydrid den Schmp. 223° besitzt. Der Kohlenwasserstoff ist vermuthlich ein Gemenge der beiden in verschiedenem Sinne activen Kohlenwasserstoffe.

Schertel.

Ueber die Einwirkung von Benzimidomethylester auf aromatische Orthoverbindungen, von H. L. Wheeler (*Amer. Chem. Journ.* 17, 397—403). Benzimidomethylester, nach dem Verfahren von Tafel und Enoch (*diese Berichte* 23, 104) dargestellt, bildet ein lichtgelbes, bei  $-30^\circ$  noch nicht erstarrendes Oel von eigenthümlich aromatischem Geruche. Seine Lösung in Salzsäure giebt mit Goldchlorid und Platinchlorid krystallische Niederschläge  $— [C_6H_5 \cdot CCl(NH_2)OCH_3]_2 \cdot PtCl_4$ . — Während der Ester einige Wochen in einem Becherglas stand, verwandelte er sich langsam in Benzamid. — Benzeylorthoamidophenol,



Durch Einwirkung des Imidoesters auf *o*-Amidophenol hoffte man das

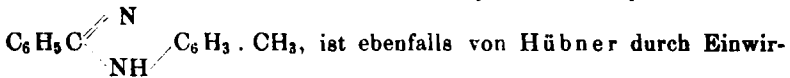
Oxyamidin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown NH \cdot C_6H_4OH \end{array}$ , zu erhalten, aus welchem

durch Wasserabspaltung Phenanthridin hervorgehen sollte. Die Reaction verlief aber ähnlich der von Sandmeyer (*diese Berichte* 19, 2650) beobachteten. Das Reactionsproduct scheidet sich aus saurer Lösung auf Zusatz von Wasser in schimmernden Tafeln aus, welche bei 103° schmelzen, oder aus Alkohol krystallisirt in langen Nadeln. Die Verbindung ist auf anderen Wegen bereits von Hübner und Stänkel (*Lieb. Ann.* 208, 290) und von Ladenburg (*diese Berichte* 9, 1526) erhalten worden. Letzterer giebt als Sdp. 313—314° an; die Verbindung siedet jedoch über 360°. — Benzeylorthoamidothiophenol, durch Verdunstung der ätherischen Lösung von *o*-Amidothiophenol und Benzimidomethylester gewonnen, ist bereits von Hofmann (*diese Berichte* 12, 2363) beschrieben. — Ben-

zeylorthophenylendiamin,  $C_6H_5 \cdot C \begin{array}{c} \diagup N \\ \diagdown NH \end{array} C_6H_4$ ,

entsteht durch Reaction des Imidoesters mit Phenylendiamin unter

Austritt von Methylalkohol und Ammoniak und ist identisch mit dem von Hübner durch Reduction von Orthonitrobenzanilid erhaltenen Körper (*Lieb. Ann.* 208, 302). Benzenylorthotoluylendiamin,



Schertel.

Der Zucker der *Agave americana* von W. E. Stone und D. Lotz (*Amer. Chem. Journ.* 17, 368—371). G. Michaud und J. F. Tristan haben aus dem Saft der *Agave americana* einen Zucker dargestellt, welcher sich von einer Mischung von Sucrose und Invertzucker nur dadurch unterscheidet, dass er angeblich inactiv ist (vergl. diese Berichte 26, Ref. 189). Es wird hier nachgewiesen, dass diese als *Agave* beschriebene Zuckerart in der That nur ein Gemenge von Sucrose und Invertzucker ist.

Schertel

### Physiologische Chemie.

Stoffwechselversuch an einem Gichtkranken, von E. Schmoll (*Z. klin. Med.* 29, 510—518). Bei einem 50 Jahre alten Patienten, der seit 5 Jahren an Gicht litt, bestimmte Verf. N-einnahme und N-ausgabe. Die N-bilanz ergab an allen Tagen N-retention, die 91—111 g Muskelfleisch betrug und auch nach Zufuhr von Schilddrüse nur wenig herabgesetzt wurde. Nach Fütterung mit Thymus erfolgte eine hohe N-retention von durchschnittlich 10 g pro die (die N-zufuhr betrug pro die etwa 29 g). Die Ausnützung erwies sich nach N-bestimmungen im Koth als normal. Auch die  $\text{P}_2\text{O}_5$ -ausscheidung zeigte keine Abweichungen. An Harnsäure wurden pro die ausgeschieden 0.42—0.62 g. Nach Aufnahme von Thymus stiegen diese Werthe auf 1.37 g. Daraus schliesst Verf., dass es sich bei der Gicht wahrscheinlich um eine Affinität zwischen gichtisch nekrotisirten Geweben und Harnsäure handele und nicht um eine Anstauung im Blut, da Gichtkranke, wie die Versuche mit Thymus beweisen, grosse Mengen Harnsäure durch die Niere ausscheiden können. Die Menge der gesammten Alloxurkörper, sowie das Verhältniss zwischen Harnsäure und Xanthinbasen war ebenfalls normal.

Sandmeyer.

Die Resorption körperfremder Stoffe aus der Harnblase, von L. Lewin und H. Goldschmidt (*Arch. exper. Path. Pharm.* 37,