

Anodenraum enthält 50-procentige Schwefelsäure und die Bleianode. Als Kathode diente eine präparierte Bleielektrode; es wird mit einer Stromstärke von 6 Ampère pro 100 qcm Kathodenoberfläche reducirt. Stromzufuhr 45 Ampère-Stunden. Temperatur 15–20°. Eiskühlung.

Schon während der Reduction scheidet sich der Brombenzoësäureäthylester am Boden als Oel ab. Man trennt und gewinnt durch Verdünnen mit Wasser, Ausäthern und Abdunsten des Aethers noch eine geringe Menge von dem Reductionsproduct. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge befreit man es von Spuren von Ester. Bei der Destillation geht die Hauptmenge, 25 g, zwischen 235–247° über. Durch Kochen mit Phtalsäureanhydrid wird diesem Product eine geringe Menge (2 g) von *m*-Brombenzylalkohol entzogen. Das zurückbleibende Oel zeigte nun den Sdp. von 237°, es war reiner *m*-Brombenzyl-äthyl-äther.

0.2061 g Sbst.: 0.3771 g CO₂, 0.0945 g H₂O. — 0.1731 g Sbst.: 0.1523 g AgBr.

C₉H₁₁BrO. Ber. C 50.23, H 5.12, Br 37.21.
Gef. » 49.90, » 5.13, » 37.43.

Nach der gegebenen Vorschrift kann auch leicht der *o*-Chlorbenzoësäure-äthylester reducirt werden. Die Aufarbeitung geschieht nach ähnlichen Principien; es wird so in vorzüglicher Ausbeute *o*-Chlorbenzyl-äthyl-äther vom Sdp. 212° neben geringen Mengen von *o*-Chlorbenzylalkohol erhalten. Der Letztere kry stallisiert aus wässrigem Sprit in schönen Nadeln vom Schmp. 72°. Er ist bereits analysirt worden.

0.1891 g Sbst.: 0.4096 g CO₂, 0.0803 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 0.2066 g AgCl.

C₇H₇ClO. Ber. C 58.95, H 4.91, Cl 24.91.
Gef. » 59.08, » 4.75, » 24.87.

585. A. Bistrzycki und Joseph Gyr: Ueber den triboluminescirenden Stammkohlenwasserstoff des Rosanilins.
(Eingegangen am 10. October 1904.)

In unserer letzten Veröffentlichung haben wir eine directe Vergleichung des von E. und O. Fischer aus dem Rosanilin dargestellten Kohlenwasserstoffes mit dem von Hemilian und von uns auf anderen Wegen erhaltenen Diphenyl-*m*-tolyl-methan in Aussicht gestellt¹). Inzwischen haben die HHrn. E. und O. Fischer²) über

¹) Diese Berichte 37, 1252 [1904]. ²) Ebenda S. 3358.

die Identificirung ihres Kohlenwasserstoffes — er sei im Folgenden kurz als KWF bezeichnet — mit dem unseren (= KWB) berichtet.

Wir erlauben uns, im Nachstehenden einige kleine Zusätze zu den Angaben von E. und O. Fischer zu machen und das Resultat unserer directen Vergleichung von KWF und KWB mit dem Hemilian'schen Kohlenwasserstoff (= KWH) mitzuteilen. Sehr erleichtert wurden unsere Feststellungen durch die Hrn. Prof. O. Fischer und Prof. W. v. Hemilian, welche die Güte hatten, uns Proben ihrer Kohlenwasserstoffe zu überlassen. Wir sagen beiden Herren dafür verbindlichsten Dank.

Unter dem Mikroskop erwiesen sich alle drei Kohlenwasserstoffe als in abgestumpften Prismen krystallisirend. Eine Verschiedenheit der Formen war nicht zu erkennen. Am grössten und am besten ausgebildet waren die Krystallchen von KWH. Sie allein zeigten eine schwache bläuliche Fluorescenz. Dass letztere nicht als Charakteristicum betrachtet werden kann, ist bekannt¹⁾.

Die Schmelzpunkte fanden wir bei KWF zu 62—63°, bei KWH zu 59.5—61°, bei KWB (neue Darstellung) zu 60—61°. In ihren Abhandlungen hatten E. und O. Fischer 61—62°, Hemilian 62° angegeben. Wie man sieht, sind die Differenzen der drei Schmelzpunkte unter einander belanglos. Gemische von je zweien dieser Kohlenwasserstoffe zeigten keine Schmelzpunktserniedrigung.

Beim Zerreiben mit reiner concentrirter Schwefelsäure wurde diese durch KWF absolut nicht, durch KWB kaum merklich, durch KWH deutlich gelb gefärbt, ein Zeichen, dass letztere Probe wahrscheinlich Spuren einer Beimengung enthält²⁾. In allen drei Fällen wurden die Substanzen von der Schwefelsäure in nennenswerthem Maasse nicht gelöst.

Als besonders charakteristisch für seinen Kohlenwasserstoff hebt Hemilian hervor, dass jener ein intensiv blaues Licht ausstrahlt, wenn man die ganz trocknen Krystalle in einer Glasschale mit einem Glasstäbe im Dunkeln zerreibt. Diese »Triboluminescenz«³⁾

¹⁾ Z. B. lassen viele Proben von analysenreinem Anthracen die prächtige Fluorescenz ganz vermissen, die andere Proben aufweisen.

²⁾ Diese Berichte 35, 1754, 1811, 3014 [1902].

³⁾ Diese Bezeichnung röhrt von E. Wiedemann her (Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. 34, 448 [1888]). Zur näheren Orientirung über die Triboluminescenz sei auf die Abhandlung von Tschugaeff, diese Berichte 34, 1820 [1901], verwiesen, wo weitere Literaturangaben zu finden sind, ferner auf Armstrong und Lowry, Chem. Cbl. 1903, II, 1159, und Millosevich, ebenda 1904, I, 941. Die älteren, sehr zahlreichen Beobachtungen über »Lichtentwickelung durch mechanische Gewalt« findet man zusammengestellt in Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie, V. Aufl. 1852, I. Bd. S. 187—189. Letztere Uebersicht ist Tschugaeff offenbar unbekannt gewesen.

wird nach Hemilian¹⁾ nicht etwa durch irgend welche Beimengungen hervorgerufen²⁾; denn sie wächst bei wiederholtem Umkristallisiren der Substanz. — Wir haben dieses Leuchten beim sanften Zerreissen unserer KWH-Probe sehr schön konstatiren können, fast ebenso schön auch bei KWB. Der Kohlenwasserstoff von E. und O. Fischer soll nach Hemilian (l. c. S. 40) keine Triboluminescenz zeigen. Wir konnten sie indessen an unserer Probe von KWF ganz deutlich beobachten³⁾; allerdings war sie weniger intensiv als bei den anderen beiden Proben. Es scheint uns, dass die Stärke der Triboluminescenz nicht allein von der Natur und der Reinheit (auch Trockenheit) der betreffenden Substanz abhängt, sondern auch von der Grösse und Ausbildung ihrer Krystalle.

Diphenyl-*p*-tolyl-methan zeigt nach Hemilian (l. c.) keine Triboluminescenz. Auch wir haben eine solche an unseren Präparaten⁴⁾ dieser Verbindung nicht beobachten können, ebensowenig bei dem *o*-Isomeren⁵⁾ oder beim Diphenyl-*m*-tolyl-carbinol vom Schmp. 67—68°.

Wir glauben, dass nunmehr die letzten Zweifel an der Identität von KWF mit KWH und KWB behoben sind.

Durch vorsichtige Oxydation von KWB hatten wir als erstes Product dasselbe Carbinol zurückgewonnen⁶⁾, durch dessen Reduktion der Kohlenwasserstoff dargestellt worden war. Hemilian⁷⁾ hatte bei energischer Oxydation von KWH eine »Triphenyl-carbinolcarbonsäure« vom Schmp. 160—162° erhalten. Zu der gleichen Säure sind nun auch wir gelangt, als wir unser *m*-Carbinol (5 g) mit Kaliumbichromat (20 g) und verdünnter Schwefelsäure (30 g concentrirte Säure + 40 g Wasser) ungefähr 10 Stunden lang zum Sieden erhielten und im übrigen nach der Vorschrift von Hemilian verfahren.

0.1730 g Sbst.: 0.4990 g CO₂, 0.0838 g H₂O.

C₂₀H₁₆O₃. Ber. C 78.95, H 5.26.

Gef. » 78.67, » 5.38.

Die Eigenschaften der in sehr mangelhafter Ausbeute erhaltenen Säure entsprachen den Angaben Hemilians, auch der Schmelzpunkt.

¹⁾ Ueber einige Derivate, Homologe und Analoge des Triphenylmethans. Russische Magister-Dissert. St. Petersburg, 1886, S. 36.

²⁾ Dies ist z. B. der Fall bei der ganz ausserordentlich starken Triboluminescenz des manganhaltigen Zinksulfids von H. Grüne, diese Berichte 37, 3076 [1904].

³⁾ Es empfiehlt sich dabei, nicht allzu wenig Substanz anzuwenden.

⁴⁾ Diese Berichte 37, 656, 663 [1904]. ⁵⁾ Ebenda S. 1249.

⁶⁾ Ebenda S. 1252; vergl. E. und O. Fischer, ebenda S. 3360.

⁷⁾ Diese Berichte 16, 2369 [1883].

Als die Säure aber durch Ueberführung in ihr Baryumsalz gereinigt und dann nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde, stieg ihr Schmelzpunkt auf 166—167°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe.

Freiburg (Schweiz), I. Chem. Laboratorium der Universität.

586. A. Windaus und G. Stein: Ueber Cholesterin.

(III. Mittheilung¹⁾.)

[Aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 10. October 1904.)

In der ersten Veröffentlichung²⁾ hat der Eine von uns zu zeigen gesucht, dass die secundäre Hydroxylgruppe des Cholesterins sich in einem reducirten Ringe befindet, und er hat durch Aufspaltung des Letzteren einige krystallisierte Säuren gewonnen. Inzwischen haben wir gefunden, dass die Doppelbindung im Cholesterin einem zweiten reducirten Ringe zugehört, und zwar haben wir diesen dadurch nachgewiesen, dass wir ihn ebenfalls aufgesprengt haben, und so vom Cholesterin ausgehend, schliesslich zu einer Tetracarbonsäure, $C_{27}H_{42}O_8$, gelangt sind³⁾.

Damit ist also das Vorkommen von zwei reducirten Ringen im Moleköl des Cholesterins direct nachgewiesen; nun enthält aber die Säure $C_{27}H_{42}O_8$, die zweifellos gesättigter Natur ist, noch sechs Atome Wasserstoff weniger als die entsprechende Säure der Paraffin-

¹⁾ Gallensteine zur Darstellung von Cholesterin wurden uns von den H. Hrn. Prof. v. Bollinger (München), Prof. Ernst (Zürich), Prof. Kaufmann (Basel), Prof. Langhans (Bern), Geh.-Rath Marchand (Leipzig), Geh. Hof-rath Ziegler (Freiburg i. B.), zur Verfügung gestellt. Wir erlauben uns, den genannten Herren auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank auszusprechen.

²⁾ Diese Berichte 36, 3752 [1903].

³⁾ Im Gegensatz zu diesem Befunde führen die früheren Angaben von Diels und Abderhalden über die angebliche Säure $C_{20}H_{32}O_8$ (diese Berichte 36, 3177 [1903]) zu der Annahme, dass die doppelte Bindung des Cholesterins sich in einer offenen Kette befindet. Dieser Widerspruch hat sich inzwischen in der Art aufgeklärt, dass sich die von Diels und Abderhalden ihrer Säure zuertheilte Formel als falsch herausgestellt hat. (Diese Berichte 37, 3092 [1904].