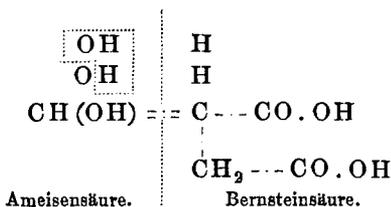


und bei weiterer Wasserzufuhr durch Barytwasser zu



Die vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Liebermann unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt. Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

82. M. Ballo: Ueber die Einwirkung des Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin.

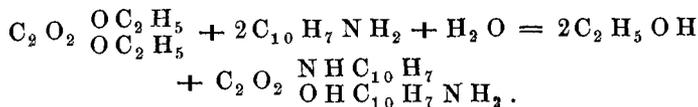
(Aus den Verhandlungen der ungarischen Akademie der Wissenschaften.)

(Eingegangen am 15. März.)

Bei dem Studium der Einwirkung des oxalsauren Aethyläthers auf Naphtylamin wurde gefunden, dass die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem die Substanzen in trockenem Zustande oder in alkoholischer Lösung auf einander einwirken.

Erhitzt man 1 Mol. oxalsaures Aethyl mit 1 Mol. Naphtylamin mit wenig Alkohol von etwa 90 pCt., am besten in zugeschmolzenen Röhren 2—3 Stunden im Wasserbade, so erstarrt der Röhreninhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Man filtrirt, presst ab und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. Diese Substanz ist das Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure und hat die Zusammensetzung $\text{C}_2 \text{O}_2 \frac{\text{NH}}{\text{OH}} \text{C}_{10} \text{H}_7$, $\text{C}_{10} \text{H}_7 \text{NH}_2$. Sie bildet sich in noch reichlicherer Menge, wenn 1 Mol. Aether mit 2 Mol. Naphtylamin auf

die angegebene Weise behandelt wird. Dieses Salz entsteht demnach nach folgender Gleichung:



Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen:

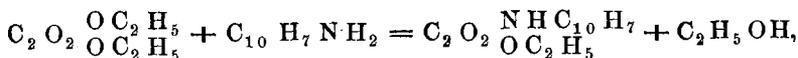
	Berechnet.	Gefunden.			
C	73.7	73.8	74.2	73.8	—
H	5.0	5.6	5.4	5.1	—
N	7.8	—	—	—	7.1

Der Stickstoffgehalt fiel etwas zu niedrig aus, weil einerseits die Substanz schon beim Zusammenreiben mit dem warmen Natronkalk bedeutend nach Naphtylamin roch, und andererseits beim Titriren der frei gebliebenen Säure der Sättigungspunkt in Folge der sich ausscheidenden Kohlenwasserstoffe sehr schwer zu treffen war.

Das naphtyloxaminsäure Naphtylamin krystallisirt aus Alkohol, besonders aber aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in sehr schönen, weissen Nadeln, die bei 154° zu schmelzen beginnen, sich aber dabei unter reichlicher Entwicklung nach Naphtylamin riechender Dämpfe zersetzen. In heissem Wasser löst es sich in ziemlicher Menge, der grösste Theil scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Es löst sich ferner in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether. In stark verdünnter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen ebenfalls auf; lässt man erkalten, so scheidet sich die freie Naphtyloxaminsäure in schön weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus, im Filtrat erzeugt Ammoniak einen aus Naphtylamin und wahrscheinlich aus naphtyloxaminsäurem Ammonium bestehenden Niederschlag. Chlorcalcium erzeugt in der wässrigen Lösung einen aus naphtyloxaminsäurem Calcium bestehenden Niederschlag.

Erwärmt man hingegen den trockenen Oxalsäureäther mit Naphtylamin (bei einem Ueberschuss des ersteren), einige Zeit bis zum Kochen, und zieht das nach dem Erkalten erstarrende Produkt mit siedendem Weingeist aus, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Aethyläther der Naphtyloxaminsäure heraus, zurück bleibt ungelöst ein weisser, pulveriger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beinahe ganz unlöslicher Körper, welcher bei 231° schmilzt und bald darauf in feinen weissen, oft irisirenden Krystallen sublimirt.

Der bei dieser Reaktion nach folgender Gleichung



erhaltene Aether, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.		
C	69.13	69.25	70.4	—
H	5.35	5.33	5.5	—
N	5.76	—	—	5.90

Der Naphtyloxaminsäureäthyläther krystallisirt aus Alkohol in oft büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmilzt bei 106° . Löst sich in Alkohol, leichter in heissem als kaltem; in Wasser scheint er ganz unlöslich zu sein. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht, schwieriger in Aether. Mit Salpetersäure gekocht löst er sich unter Brausen und Entwicklung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit auf, bei deren Erkalten sich ein gelber Körper ausscheidet. Barytwasser verseift ihn beim gelinden Erwärmen; Ammoniak wandelt ihn, wie es scheint in das Amid der Naphtyloxaminsäure um. Die beim Erwärmen des Aethers mit verdünntem wässrigem Ammoniak erhaltenen feinen weissen Nadeln schmolzen bei etwa 205° , konnten jedoch wegen Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden.

Um die freie Naphtyloxaminsäure $C_2 O_2 \begin{matrix} N H C_{10} H_7 \\ O H \end{matrix}$ zu gewinnen, wurde das oben beschriebene Naphtylaminsalz derselben in heisser, sehr verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten dieser Lösung schied sich die Säure in feinen weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln grösstentheils aus. Man erhält denselben Körper durch Verseifung des Aethyläthers mit Barytwasser, Zerlegung des gebildeten Bariumsalses mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Auslaugen des weissen Niederschlages mit Alkohol. Man krystallisirt aus Aether um. Die aus dem Naphtylaminsalz erhaltenen Krystalle färben sich an der Luft, wenn auch nur Spuren der naphtylaminhaltigen Mutterlauge ihnen noch anhängt, nach und nach violett. Beim Erhitzen derselben beginnen bei 175° sich Dämpfe zu entwickeln, und bei 180° schmelzen dann die Krystalle unter starkem Aufblähen und Dampfentwicklung. Die Dämpfe riechen stark nach Naphtylamin. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem, aber leichter in heissem Wasser.

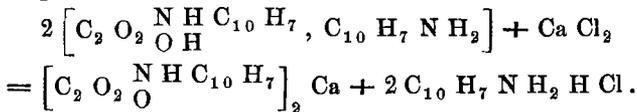
Die Salze dieser Säure blähen sich beim Erhitzen auf und entwickeln viel, ebenfalls stark nach Naphtylamin riechende Dämpfe; dann bleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurück.

Das naphtyloxaminsaure Kalium: $C_2 O_2 \begin{matrix} N H C_{10} H_7 \\ O K \end{matrix}$ wird erhalten, wenn man die freie Säure in erwärmter nicht zu concentrirter Kalilauge löst; beim Erkalten scheidet es sich in hübschen Krystallen aus. Es ist wasserfrei, denn es verlor nach mehrstündigem Trocknen bei 110° Nichts an Gewicht. Beim Verbrennen giebt es nur sehr schwierig kohlenfreies Kaliumcarbonat, nach der Umwand-

lung desselben in Sulfat aber verbrannte die Kohle leicht. Um möglicherweise hiebei gebildetes K_2S oder K_2SO_3 zu zerstören, wurde das Sulfat nochmals mit Schwefelsäure behandelt. Aus 0.0632 Substanz wurden so 0.0202 K_2SO_4 erhalten. Dies giebt 14.3 pCt. Kalium, während die obige Formel nur 10.8 pCt. verlangt. Dieser Fehler rührt daher, weil mir nur sehr geringe Mengen des Salzes zur Verfügung standen, und dasselbe von der anhängenden kalihaltigen Mutterlauge durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte.

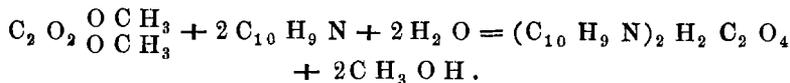
Das Bariumsalz $\left[C_2 O_2 \begin{matrix} N H C_{10} H_7 \\ O \end{matrix} \right]_2 Ba$, durch Verseifung des Aethers mit Barytwasser erhalten, ist ein in Wasser schwer lösliches, weisses krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen sich stark aufbläht und eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurücklässt, aus welcher das Bariumcarbonat nur nach mehrstündigem, starkem Glühen rein weiss erhalten werden konnte. 0.2408 Substanz gaben 0.0854 $BaCO_3$; daraus berechnet sich 24.6 pCt. Ba, die Formel verlangt 24.24 pCt. Dieses Salz ist ebenfalls wasserfrei, denn es verlor bei längerem Erwärmen auf 140° Nichts an Gewicht.

Das Calciumsalz: $\left[C_2 O_2 \begin{matrix} N H C_{10} H_7 \\ O \end{matrix} \right]_2 Ca$, wurde erhalten indem man die Lösung des Naphtylaminsalzes mit einer Chlorcalciumlösung versetzte. In der heissen Lösung entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, nach einigen Augenblicken scheiden sich aber rasch sich vermehrende Flocken von deutlich ausgebildeten Krystallaggregaten ab. In zwei Proben verschiedener Darstellung wurden 8.18 und 8.34 pCt. Ca gefunden; die Formel verlangt 8.52 pCt. Auch dieses Salz ist sehr schwer verbrennlich und bildet sich nach der Gleichung:



Mischt man die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Methyloxalat mit 2 Mol. Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht sogleich ein Brei von flimmernden, blättrigen Krystallen, welcher abfiltrirt, abgepresst und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man beide Substanzen im trocknen Zustande bis zum Schmelzen der Base erwärmt, und das Produkt aus gewöhnlichem (90 procentigem) Weingeist umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz ist aber kein Derivat der Oxaminsäure, sondern neutrales oxalsaures Naphtylamin; denn in seiner wässrigen Lösung entsteht durch Chlorcalcium sogleich ein Niederschlag von oxalsaurem Calcium und aus der davon abfil-

trirten Lösung scheidet Ammoniak Naphtylamin aus; beim Erhitzen derselben auf 200° aber bildet sich unter C O-, C O₂- und Naphtylaminentwicklung das Zinin'sche Oxanaphtalid und Formamid. Die Umsetzung zwischen Methyloxalat und Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur und in alkoholischer Lösung erfolgt demnach nach folgender Gleichung:



Der aus 0.2740 Grm. des lufttrockenen Salzes erhaltene Niederschlag von Calciumoxalat gab beim Erhitzen 0.0682 Grm. Ca C O₃; dies entspricht 22.4 pCt. Oxalsäure, die Formel (C₁₀ H₉ N)₂ H₂ C₂ O₄ + H₂ O verlangt 22.83 pCt.

Pest, im März 1873.

83. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. März.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ habe ich gezeigt, dass im Wollfett neben Cholesterin ein zweiter Alkohol sich findet und habe angegeben, wie man denselben vom Cholesterin trennen kann. Dieser Alkohol ist nach der Formel C²⁶ H⁴³ .OH zusammengesetzt, ist also isomer mit Cholesterin, und ich schlage daher für denselben den Namen Isocholesterin vor.

Bei der Analyse des Isocholesterins wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für	Gefunden.	
	C ²⁶ H ⁴⁴ O.	1.	2.
C	83.87	83.59	83.77
H	11.83	11.96	12.00
O	4.30	4.45	4.23

Die merkwürdigste Eigenschaft des Isocholesterins ist, dass dasselbe aus Aether und Aceton in feinen durchsichtigen Nadeln krystallisirt, (welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, lockere, glänzende Masse bilden), aus Alkohol dagegen in gallertartigen Massen oder, wenn die Lösung verdünnt ist, in weissen Flocken sich ausscheidet. Eine concentrirte Lösung in heissem Alkohol gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, aus welcher beim Umkehren des Gefässes keine Flüssigkeit ausfließt.

¹⁾ Diese Ber. V, S. 1075.